ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



48. BAND HEFT 4 MÄRZ 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Hertel und *M. Schinzel*, Über die physikalisch-chem. Eigenschaften der chromophoren Gruppen Azomethin ($-CH=N-$) und Azomethinvinylen ($-CH=CH-CH=N-$). (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. IV.) (Mit 12 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 1. 41.)

J. Wagner, Studium zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid. (Eingegangen am 12. 1. 41.)

J. Wagner, Studien zum RAMAN-Effekt, Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX. Chinuclidin. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 41.)

A. Kruis, Die Umwandlungen von $H_2Se-HDSe-D_2Se$-Mischkristallen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 1. 41.)

Max Bodenstein, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas II. — Die Rolle der Reaktion $H+HCl=H_2+Cl$. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 41.)

Max Bodenstein und *Herbert Launer*, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas III. Die Kettenabbrüche in sauerstoffhaltigen Gasen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 27. 1. 41.)

A. Smits, Die Stelle der „Fehlordnungen" in dem Gebiet der Komplexitätserscheinungen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 21. 12. 40.)

Lars Gunnar Sillén und *Birgit Sillén*, Stockholm, Ein Cadmium-Wismutoxyd mit unvollständigem Sauerstoffgitter. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 2. 41.)

A. Smits und *P. G. Meerman*, Die retrograde Umwandlung von ND_4Br. Das piezoelektrische Studium. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 21. 2. 41.)

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 124: Cyclohexan und Oxalylchlorid.

Von

K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek.

(Eingegangen am 8. 12. 40.)

Es werden für Cyclohexan und Oxalylchlorid die Raman-Spektren mit großer Dispersion aufgenommen sowie die Polarisationsverhältnisse gemessen. In der Diskussion der Ergebnisse wird gegen die Schlußfolgerung von Langseth und Bok, daß C_6H_{12} ein ebener Sechserring (Symm.Gr. D_{6h}) sei, Stellung genommen und betont, daß die Polarisationsverhältnisse im Raman-Spektrum nur mit der nicht ebenen Sessel- oder Treppenform (Symm.Gr. D_{3d}) vereinbar seien. Aus dem Spektrum des Oxalylchlorids wird geschlossen, daß es möglicherweise zu einer nicht ebenen Molekülform, viel wahrscheinlicher aber zu einem Gemisch von Rotationsisomeren gehört, zu deren Bestimmung die derzeit vorliegenden Beobachtungen keine Handhabe bieten.

Seit der letzten im hiesigen Institut[1]) durchgeführten experimentellen Behandlung des Cyclohexanspektrums und der eingehenden Diskussion der Ergebnisse (Schluß auf die starre „Sesselform" mit der Symmetrie $D_{3d} \equiv S_{6u}$) ist eine Anzahl von Arbeiten erschienen, in denen man teils bestrebt war, die experimentellen Grundlagen zu verbessern[2]), teils in der Verwertung der Ergebnisse zu anderen Folgerungen kam[3]). So glauben Langseth und Bok, die sich — ohne die früheren Arbeiten, insbesondere jene über die Polarisationsverhältnisse im Raman-Spektrum von C_6H_{12}, zu berücksichtigen — auf ihre eigenen an C_6H_{12}, C_6D_{12}, $C_6H_{11}D$ gewonnen Ergebnisse und auf Polarisationsaussagen stützen, die sie nur aus Breite bzw. Unschärfe der Raman-Linien abschätzen, aus den Spektren die ebene und damit ziemlich stark gespannte Form (Symm. Gruppe D_{6h}) für Cyclohexan ableiten zu können. Unter diesen Umständen hielten wir es für nützlich, noch einmal selbst erstens das Raman-Spektrum mit großer Dispersion aufzunehmen und zweitens die heiklen Polarisationsmessungen auch an unserer Apparatur zu wiederholen.

[1]) K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 382. Im Text mit I bezeichnet. [2]) R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. 3 (1936) 52. K. Matsuno und K. Han, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 321. A. Langseth und B. Bok, J. chem. Physics 8 (1940) 403. [3]) A. Langseth und B. Bok, J. chem. Physics 8 (1940) 403.

Ferner berichten wir über Aufnahmen mit großer Dispersion an Oxalylchlorid sowie über die Bestimmung der zugehörigen Polarisationsverhältnisse. Versuche, die wir in der Hoffnung unternommen haben, dadurch die Grundlagen zu eindeutigen Rückschlüssen auf die Form des Oxalylchlorides, für das anscheinend weder Ultrarotspektrum noch Dipolmoment bestimmt wurden, zu gewinnen.

A. Cyclohexan. C_6H_{12}.

Tabelle 1. Polarisations- und Intensitätsverhältnisse für Cyclohexan.

$\Delta\nu$	J subj. geschätzt		Mittel		Pl. 545; $t = 78$		Pl. 548; $t = 100$	
	i_π	i_σ	$\bar{\varrho}$	$\bar{J}$	ϱ	J	ϱ	J
377 (1)	2	0	p	8	p	—	(0·44)	(8)
425 (2)	2	1	0·81	12	0·92	13	0·71	10
801 (8)	8	$^1/_2$—1	0·09	103	0·10	86	0·08	120
1028 (5)	6	5	0·79	59	0·82	57	0·77	62
1156 (1)	4—5	$^1/_2$	0·39	21	0·41	20	0·36	22
1266 (6)	6	5	0·78	50	0·82	50	0·75	50
1345 (1)	2—3	1—2	0·73	14	0·73	15	0·73	14
1442 (5)	6	5	0·79	48	0·82	48	0·76	48*
2853 (12)	8	1	0·18	145	0·21	132	0·15	158
2936 (5)	8	2—3	0·31	159	0·35	154	0·29	164

In Tabelle 1 sind die aus zwei Aufnahmen (Apparatur von Reitz)[1]) abgeleiteten Werte für $\varrho = i(\sigma)/i(\pi)$ und $J = i(\sigma) + i(\pi)$ (letztere angeglichen an der mit * bezeichneten Stelle $\Delta\nu = 1442$) sowie die daraus gewonnenen Mittel $\bar{\varrho}$ und $\bar{J}$ zusammengestellt; in der zweiten Spalte sind die am π- und σ-Spektrum subjektiv geschätzten Intensitäten angegeben, die einerseits eine nützliche qualitative Kontrolle der quantitativen Rechnung, andererseits manchmal eine ϱ-Schätzung ermöglichen, wenn die Messung aus irgendeinem Grunde versagt. Zu den Angaben der Tabelle sei ergänzend bemerkt, daß die Linie 377 zweifelsfrei als nicht depolarisiert anzusehen ist; dies erhellt sowohl mit Sicherheit aus der subjektiven Betrachtung der Schwärzungen in den π- und σ-Spektren, als aus der subjektiven Betrachtung der Photometerkurven, als aus der allerdings etwas gestörten (runde Klammer!) Messung auf Pl. 548: Die Linie ist im π-Spektrum von etwa mittlerer Intensität, im σ-Spektrum dagegen nur mehr eben noch erkennbar.

Die Raman-Aufnahmen mit großer Dispersion (Zeiß-Spektrograph „für Physiker", Försterlingscher Dreiprismensatz, längst-

[1]) A. W. Reitz, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368; **38** (1937) 275.

brennweitige Kammer; 33·3 cm^{-1} bzw. 42·1 cm^{-1} je Millimeter bei $Hg\lambda = 4078$ bzw. $Hg\lambda = 4358$ Å) wurden mit gefiltertem sowie mit ungefiltertem Erregerlicht durchgeführt. Das aus den $n = 84$ gemessenen Streulinien abgeleitete RAMAN-Spektrum ist der Hauptsache nach in Tabelle 2 in der Spalte K. W. eingetragen und dem in Abhandlung I aus den Angaben von sechs Autoren gemittelten Spektrum (1. Spalte) sowie den von ANANTHAKRISHNAN (Spalte A), MATSUNO und HAN (Spalte M. H.), LANGSETH und BOK (Spalte L. B.) mitgeteilten Spektren gegenübergestellt. In den vier letzten Spalten sind Ergebnisse der Polarisationsmessungen von HEIDENREICH[1]) (Spalte H., Zirkularpolarisation: r = richtig, v = verkehrt zirkular polarisiert, u = unpolarisiert)[2]), CABANNES und ROUSSET[3]) (Spalte C. R.), TRUMPY[4]) (Spalte Tr.) und aus Tabelle 1 (Spalte K. W.) angeführt; diese Ergebnisse stimmen bis auf die zwei fraglichen Fälle betreffend die Linie Nr. 8 und 25 recht gut miteinander überein. Die ϱ-„Schätzungen“ von LANGSETH und BOK wurden nicht verwendet, weil die Art ihrer Ermittlung unverläßlich ist.

Zur Tabelle 2 ist noch folgendes zu ergänzen: 1. Von M. H. wird eine Frequenz *Hge*-202 angegeben; wir fanden eine in dieser Gegend gelegene Linie nur von *Hgk* angeregt und deuten sie daher (vgl. weiter unten) als *k*-1965. 2. Von M. H. und L. B. wird *Hge*-765 angegeben; wir fanden sie wieder nur von *Hgk* angeregt und deuten sie *k*-2537 (Linie Nr. 14); auch M. H. haben hier sowie im nächsten Fall diese Deutung in Betracht gezogen. 3. Die von M. H. als *Hge*-784 gedeutete Linie finden wir nur von *Hgk* erregt; daher die Zuordnung (Linie 15) *k*-2553. 4. Die von M. H. zusätzlich angegebene Linie *e*-833 finden wir gleicherweise nur von *Hgk* angeregt, daher ist die zweite von M. H. ins Auge gefaßte Deutung *k*-2600 (Linie Nr. 16) vorzuziehen. 5. Die bei M. H. angeführten Linien 1405 (0) (*k*, *e*) und 1485 ($^1/_2$) (*k*, *e*) waren in unseren stark exponierten (!) Spektren nicht zu finden. 6. Dafür fanden wir außer den in Tabelle 2 angegebenen Linien bei Aufnahme ohne Filter und nur von *Hgk* angeregt die folgenden, meist recht schwachen Linien: 1831 ($^1/_2$), 1965 ($^1/_2$), 2003 (0), 2035 (00),

---

[1]) F. HEIDENREICH, Z. Physik **97** (1935) 277. [2]) Bekanntlich entspricht dem Befund „r“ ein „Umkehrfaktor“ $P < 1$ und ein Depolarisationsfaktor ϱ_n zwischen Null und 0·50; dem Befund „v“ entspricht $6 \geqq P > 1$ und $0{\cdot}50 < \varrho_n < 0{\cdot}84$; dem Befund „$u$“ entspricht $P = 1$, $\varrho_n = 0{\cdot}50$. [3]) J. CABANNES und A. ROUSSET, Ann. Chim. Physique **19** (1933) 229. [4]) B. TRUMPY, Konigl. Norske Vidensk. Selk. Forh. 1934, Nr. 9.

Tabelle 2. Raman-Spektrum von Cyclohexan.

	I	A.	M. H.	L. B.	K. W.	H. ϱ_z	C. R. ϱ	Tr. ϱ	K. W. ϱ
1	377 (1)	384 (1/2)	382 (3)	384 (1)	385 (3) (*f*, ± *e*)	*r*	○	*p*	*p*
2	425 (2)	426 (1)	425 (4)	427 (2)	426 (5) (*k*, ± *e*)	*v*	○	○	0·81
3	—	—	762 (1/2)	762 (0)	vgl. Nr. 14	—	—	—	—
4	801 (8)	802 (10)	802 (10)	802 (10)	803 (15) (*k, i, g, f*, ± *e*)	*r*	0·06	0·08	0·09
5	1028 (5)	1029 (6)	1026 (8)	1029 (5)	1028 (12) (*k, i, g, f, e*)	*v*	0·70	0·83	0·79
6	1156 (1)	1156 (3)	1154 (4)	1158 (3)	1155 (8) (*k, f, e*)	*r*	○	○	0·39
7	1266 (6)	1265 (5)	1264 (8)	1267 (5)	1263 (12) (*k, i, f, e*)	*v*	0·70	0·81	0·78
8	1345 (1)	1348 (1)	1342 (3)	1342 (2)	1343 (3b) (*k, e*)	*r*? *u*?	*p*	○	0·73
9	—	—	1425 (1/2)	1437 (1/2)	1420 (1/2) (*k, e*)	○	○	○	○
10	1442 (5)	1442 (5 b)	1444 (10)	1445 (5)	1440 (10) (*k, i, f, e*)	*v*	*dp*	0·84	0·79
11	—	—	1465 (1/2)	1466 (1/2)	1461 (1) (*k, e*)	○	○	○	○
12	—	2353 (0)	2347 (1/2)	—	2348 (00) (*k*)	○	○	○	○
13	—	2467 (0)	2463 (1/2)	—	2469 (2?) (*k*?) (*g* — 803)	○	○	○	○
14	—	—	2534 (1/2)	—	2537 (00) (*k*)	○	○	○	○
15	—	—	2551 (1)	—	2553 (00) (*k*)	○	○	○	○
16	—	2605 (0)	2600 (1/2)	—	2607 (0 b) (*k, q*)	○	○	○	○
17	2628 (0)	2630 (1)	2628 (2)	2630 (1)	2632 (3) (*q, k, e*)	○	○	○	○
18	2660 (2)	2662 (2)	2663 (5)	2665 (2)	2666 (5) (*o, k, e*)	*r*	○	*p*	○
19	2695 (1)	2698 (1)	2697 (3)	2702 (1)	2698 (2) (*p, o, k, e*)	*r*	○	○	○
20	2853 (12)	2853 (10 b)	2850 (10)	2854 (10)	2852 (15 b) (*q, p, o, k, i, f, e*)	*r*	0·10	0·15	0·18
21	—	2870 (1)	—	—	2871 (4) (*k, i*)	○	○	○	○
22	2886 (2)	2888 (2)	2885 (3)	2888 (2)	2888 (6) (*p, k, i*)	○	*dp*	*dp*	○
23	—	2898 (2)	—	2897 (2)	—	○	○	○	○
24	—	—	—	2908 (1)	2905 (6) (*o, k*)	○	○	○	○
25	2921 (5)	2922 (8)	2920 (8)	2924 (8)	2923 (9) (*q, p, o, k, i, e*)	*u*? *v*?	*dp*	} 0·30	} 0·31
26	2936 (5)	2937 (8)	2937 (8)	2935 (8)	2938 (12) (*q, p, o, k, i, e*)	*r*	*p*		

2052 ($^1/_2$) könnte g-386 sein, jedoch ist f-384 bereits (00!), 2209 (00), 2243 (00), 2371 (00). Ferner eine ebenfalls nur im ungefiltert angeregten Spektrum auftretende Linie 21404, die wir aber nur als e-1537 (00) auslegen können.

Für die weitere Diskussion erinnern wir zunächst an die wesentlichsten Aussagen der Abhandlung I: Da erstens die Linienzahl im Frequenzgebiet unter 1500 beim Übergang von C_6H_{12} nach $C_6H_{11}\cdot X$ im Durschschnitt von etwa 10 auf 18 zunimmt (ein Anzeichen für das Aktivwerden verbotener oder für die Aufspaltung von in C_6H_{12} entarteten Schwingungen bei Erniedrigung der Symmetrie), und da zweitens in C_6H_{12} polarisierte Raman-Linien vorkommen, die ultrarot inaktiv sind (insbesondere Linie Nr. 4, $\Delta\nu = 802$), so kommen von den möglichen Formen des Cyclohexans, d. i. ebener Ring (D_{6h}), starre Sesselform (D_{3d}), unstarre Wannenform (C_{2v}), unstarre „Zwischenform" (vgl. I, D_2), nur die beiden ersteren in Frage; nur sie weisen sowohl verbotene bzw. entartete Schwingungen als auch solche, die p und ia sind, auf.

Laut Tabelle 3 in I unterscheiden sich diese beiden Formen in bezug auf die im Raman-Effekt aktiven Schwingungen in der folgenden Art:

D_{6h}		Kette	CH-Frequ.	D_{3d}	Kette	CH-Frequenzen
A_{1g}	p, ia	ω_4	δ_1, ν_1	A_{1g}	Γ_1, ω_4	δ_1, δ_2, ν_1, ν_2
E_g^-	dp, ia		γ_2, δ_2, ν_2	E_g	$\omega_{1.2}$, $\omega_{7.8}$	γ_1, γ_2, δ_1', δ_2', ν_1', ν_2'
E_g^+	dp, ia	$\omega_{1.2}$, $\omega_{7.8}$	γ_1, δ_1', ν_1'			

Im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} besteht also nur ein Unterschied in bezug auf die Zahl der zu erwartenden polarisierten Linien; das ebene Cyclohexan sollte nur zwei aufweisen, nämlich ω_4 und δ_1, die gewellte Form jedoch vier, nämlich Γ_1, ω_4, δ_1, δ_2. (Bezüglich der ungefähren zugehörigen Schwingungsformen vgl. man Abb. 1 in I.) Was die Kettenschwingungen anbelangt, so ergab die für den ebenen Ring durchgeführte Überschlagsrechnung (wenn $\omega_4 = 801$ und die Deformationskonstante $D = F/10$ gesetzt wird) die folgenden Anhaltspunkte über die Frequenzverteilung:

$$\omega_{1,2} = 520;\quad \omega_4 = 801;\quad \omega_3 = 870;\quad \omega_{5,6} = 1020;\quad \omega_{7,8} = 1340;\quad \omega_9 = 1380.$$

Was die Eigenschwingungen der Methylengruppen anbelangt, so sind sie nach der von Wagner[1]) durchgeführten Analyse der Methylen-

[1]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

derivate $X \cdot CH_2 \cdot X$ für $X = CH_2$ ungefähr in den folgenden Frequenzgebieten zu erwarten:

$$\delta_2 \sim 800; \quad \gamma_2 \sim 1300; \quad \gamma_1 \sim 1400; \quad \delta_1 \sim 1450.$$

Laut Tabelle 2 treten im Frequenzgebiet unter 1500 sicher drei polarisierte Linien (Nr. 1, 4, 6), wahrscheinlich vier (Nr. 8) auf. Im Gegensatz zur „Schätzung" von L. B. ist die Linie 1 polarisiert und nicht depolarisiert; wegen ihrer niederen Frequenz muß sie zu einer Kettenschwingung gehören, was sich nur mit den Auswahlregeln von D_{3d} vereinbaren läßt.

In Übereinstimmung mit dem in einer zweiten, gesättigte Sechs-Ringe behandelnden Arbeit[1]) eingenommenen Standpunkt ordnen wir die Frequenzen der Tabelle 2 in folgender Art den erlaubten Grundschwingungen des Systems D_{3d} zu: $\Gamma_1 = 382$ (2, p); $\omega_{1,2} = 426$ (5, dp); $\omega_4 = 802$ (15, p); $\delta_2'(CH)$ oder $\gamma_2(CH) = 1028$ (12, dp); $\delta_2(CH) = 1156$ (8, p); $\omega_{7,8} = 1265$ (12, dp); $\delta_1(CH) = 1344$ (3b, p?); $\gamma_1(CH) = 1425$ ($^1/_2$); $\delta_1'(CH) = 1443$ (10, dp).

Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Zuordnung erblicken wir darin, daß erstens die CH-Frequenzen in den Spektren des monosubstituierten Cyclohexans $C_6H_{11} \cdot X$ ($X = OH$, NH_2, CH_3, Cl, Br, J, vgl. I) sich im wesentlichen als lagenkonstant erweisen, und daß zweitens beim spektralen Übergang vom alicyclischen Cyclohexan zu den heterocyclischen Sechserringen Piperidin und Pentamethylenoxyd zugleich mit der Symmetrieerniedrigung eine Aufspaltung von $\omega_{1,2}$ und $\omega_{7,8}$ eintritt, während Γ_1 und ω_4 einfach bleiben (vgl. II).

Was die schwachen Linien mit Frequenzen größer als 1450 anbelangt, so lassen sich die meisten als Kombinationstöne bzw. als $\nu(CH)$-Frequenzen verstehen: 1463 (1) $\sim 426 + 1028$; 1534 (00) $\sim 1156 + 382$; 1831 ($^1/_2$) $\sim 802 + 1028$; 1965 ($^1/_2$) $\sim 802 + 1154$; 2035 (00) $\sim 2 \cdot 1028$; 2052 ($^1/_2$) $\sim 802 + 1265$; 2243 (00) $\sim 802 + 1443$; 2371 (00) $\sim 1028 + 1344$; 2466 ($^1/_2$) $\sim 1028 + 1443$; 2536 (0) $\sim 2 \cdot 1265$; 2552 (0) $\sim 2937 - 382$; 2604 (0) $\sim 1265 + 1344$; 2698 (2) $\sim 1265 + 1443$; 2888 (6) $\sim 2 \cdot 1443$. Es verbleiben somit die Linien: 2003 (0), 2209 (00) sowie Nr. 12, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 25, 26. Davon werden Nr. 20, 22, 25, 26 vermutlich den durch Resonanzeffekte gestörten Frequenzen der vier $\nu(CH)$-Grundschwingungen zuzuordnen sein. Die Erklärung der übrigen steht noch aus.

---

[1]) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Z. phyik. Chem. (B) **35** (1937) 29. Im Text zitiert als II.

Die aus dem Schwingungsspektrum gezogene Folgerung „Cyclohexan ist nicht eben und daher spannungsfrei“ steht bekanntlich in Übereinstimmung mit dem Elektronenbeugungsbefund und mit einer Reihe von anderen Erfahrungen, die beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften gespannter und ungespannter Ringe gewonnen wurden. Wir erinnern[1]) an den Gang der Zahlen für die Verbrennungswärme je CH_2-Gruppe, für die Inkremente des Parachors und der Molrefraktion, für die Dissoziationskonstante K_1 der trans-1,2-Dicarbonsäure, für die ultravioletten Absorptionsfrequenzen gewisser Teilbanden esocyclischer Ketone[2]), für die $C:O$-Frequenz[3]) in den gleichen Ketonen, für die CO-Frequenz[3]) in den Polymethylencarbonsäure-Derivaten $C_nH_{2n-1} \cdot CO \cdot X$ mit $X = OR$ und $X = Cl$, für die $C \vdots N$-Frequenz[4]) in den zugehörigen Nitrilen. Über alle diese Erfahrungen, die in ihrer Gesamtheit doch ein recht gewichtiges Wort zugunsten der Ungespanntheit des gesättigten Sechserringes sprechen, haben sich LANGSETH und BOK ebenso hinweggesetzt wie über die bereits vorliegenden ϱ-Messungen, die sie durch eigene, auf ganz unzulänglicher Grundlage beruhende Schätzung ersetzten.

B. Oxalylchlorid. $Cl \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$.

Tabelle 3.

Polarisations- und Intensitätsverhältnisse für Oxalylchlorid.

$\Delta\nu$	J subj. geschätzt		Mittel		Pl. 542; $t = 36$		Pl. 543; $t = 24$	
	i_π	i_σ	$\bar{\varrho}$	J	ϱ	J	ϱ	J
189 (5)	3 sb	2—3 sb	0·84	28	0·86	28	0·81	27
260 (4) 276 (4)	4—5 sb	2 sb	0·41	39	0·42	40	0·39	37
346 (1) 367 (1)	0	—	p?	○	○	○	○	○
450 (4) 471 (4)	4 sb	2 sb	0·44	0·41	0·47	40	0·40	41
488 (4)	3							
512 (6)	4—5	00	p		p		p	
533 (3 b)	3	00	p		p		p	
620 (12)	8	1—2	0·14	78	0·14	76	0·13	79
1078 (4 b)	2—3	0	0·40	12	0·42	12	0·37	12
1778 (10)	7	5	0·66	40	0·64	40*	0·67	40

[1]) Vgl. z. B. A. WASSERMANN, S. 791ff. in FREUDENBERGS Stereochemie (1932).
[2]) G. FÖRSTER, R. SKRABAL und J. WAGNER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 290.
[3]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282. Mh. Chem. **70** (1937) 377.
[4]) A. W. REITZ und R. SKRABAL, Mh. Chem. **70** (1937) 398.

In der ebenso wie Tabelle 1 angeordneten Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Polarisationsversuche an Oxalylchlorid zusammengestellt; die etwas zu geringe lineare Dispersion unserer Polarisationsapparatur (180 cm^{-1} je Millimeter bei *Hge*) macht sich bei den stellenweise eng benachbarten Raman-Linien ungünstig bemerkbar. Nur die niederste Frequenz wurde als depolarisiert befunden; alle andern Linien bzw. Liniengruppen sind polarisiert.

Die mit großer Dispersion gewonnenen Ergebnisse (A) sind im folgenden den seinerzeit[1]) mit Normaldispersion (B) und den später von Thatte und Joglekar[2]) (C) erhaltenen gegenübergestellt. Dazu ist zu bemerken, daß die mit * gekennzeichneten Frequenzen in B damals zwar gemessen, aber nicht zugeordnet wurden. Die Substanz absorbiert im violett, so daß *Hgk* fast gar nicht anregt.

A. 189 (5) (± *e*) ; 260 (4) (± *e*); 277 (4 sb) (± *e*) ; 346 (1) (± *e*); 367 (1) (± *e*);
B. 188 (7) (± *e*, *c*); 260 (6) (± *e*); 274 (7 b) (± *e*, *c*, + *a*); 351 (1) (± *e*, *c* ;
C. 187 (1) ; — ; 271 (2) ; 345 (1) ;

A. 396 (2) (± *e*) ; 450 (4 sb) (± *e*,); 471 (4) (*f*, e); 488 (4) (*e*); 512 (6) (± *e*);
B. — ; 453 (6 b) (± *e*, *c*) ; 502 (5) (± *e*, *c*);
C. — ; 458 (4 b) ; —

A. 533 (3 b) (± *e*); 620 (12 b) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 672 (0); 704 (1/2) (*e*); 818 (0, Bd) (*e*);
B. 528 (3) (*e*, *c*) ; 616 (12 b) (*k*, *f*, ± *e*, *c*); — ; 699 (0) (*e*)*; 811 (00) (*e*)* ;
C. 526 (2) ; 617 (6) ; — ; — ; — ;

A. 1079 (4 b) (*k*, *f*, *e*) ; 1411 (00) (*e*); 1780 (10) (*g*, *f*, *e*).
B. 1077 (4 b) (*k*, *g*, *f*, ± *e*); 1412 (0) (*e*)*; 1772 (8 b) (*f*, *e*).
C. 1076 (1 d) ; — ; 1776 (2).

Bezüglich der Aufnahme A sei hinzugefügt, daß die Aufspaltung von 351 in 346 und 367 sowie die von 453 in 450 und 471 weniger sicher ist, da es sich um diffuse und breite Linien handelt.

Oxalylchlorid $\overset{Cl}{\underset{O}{}}\!\!>C-C<\!\!\overset{O}{\underset{Cl}{}}$ kann entweder eben sein und die trans-Form (C_{2h}) oder cis-Form (C_{2v}) besitzen, oder es kann eine der $CO \cdot Cl$-Gruppen aus der Ebene herausgedreht sein, so daß nur eine zur $C-C$-Richtung senkrechte C_2-Achse als Symmetrieelement über-

[1]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 976. [2]) V. N. Thatte und M. S. Joglekar, Philos. Mag. **23** (1937) 1067.

bleibt. Die Verteilung der Schwingungsformen in diesen drei Fällen ist die folgende:

Verteilung	eben, trans, C_{2h}	eben, cis, C_{2v}	nicht eben C_2
$2\,\Delta$, $\omega(C\cdot Cl)$, $\omega(C\cdot C)$, $\omega(C:O)$	A_g p, ia	A_1 p, a	A p, a
$2\,\Gamma$	A_u v, a	A_2 dp, ia	
$1\,\Gamma$	B_g dp, ia	B_2 dp, a	B dp, a
$2\,\Delta$, $\omega(C\cdot Cl)$, — $\omega(C:O)$	B_u v, a	B_1 dp, a	

Unter Δ und Γ sind im ebenen Fall Deformationsschwingungen in der Molekülebene bzw. senkrecht zu ihr verstanden; $\omega(C\cdot Cl)$, $\omega(C\cdot C)$, $\omega(C:O)$ sind jene Valenzschwingungen, die vorwiegend die $C\cdot Cl$-, $C\cdot C$-, $C:O$-Bindung beanspruchen. Ein ebenes Valenzkraftsystem von der Form $O:CH\cdot HC:O$ würde nach BURKARDS[1]) Modellrechnung bei einer Winkelung von $\sphericalangle(O\cdot C\cdot C)=125°$ und mit den Federkräften $f(C\cdot C)=4{\cdot}45$, $f(C:O)=10$, $d=0{\cdot}4\cdot 10^5$ Dyn/cm sowie mit den Massen $m(O)=16$, $m(CH)=13$ die folgenden Frequenzwerte der ebenen Kettenschwingungen aufweisen:

	B_u / A_1	A_g / B_2	A_g / A_1	B_u / B_2
trans:	$\Delta=310\,(v)$	$\Delta=430\,(p)$	$\omega(C\cdot C)=1015\,(p)$	$\omega(C:O)=1540\,(v)$
cis:	$\Delta=220\,(p)$	$\Delta=580\,(dp)$	$\omega(C\cdot C)=940\,(p)$	$\omega(C:O)=1570\,(dp)$

	B_g / A_1
trans:	$\omega(C:O)=1660\,(p)$.
cis:	$\omega(C:O)=1645\,(p)$.

Vergleicht man die in den Symmetrieüberlegungen und in obiger Näherungsrechnung ausgesprochene Erwartung mit dem experimentellen Befund, so ergibt sich:

1. Bestenfalls, nämlich im System C_2 und C_{2v}, könnten alle Schwingungen RAMAN-aktiv sein und daher 12 beobachtbare Frequenzen liefern; gefunden wurden aber 16 bis 18. Überdies sind darunter nach Tabelle 3 mindestens 7, wahrscheinlich 10 polarisierte Linien. Wenn daher die beobachteten Frequenzen alle zu Grundtönen gehören, kommt man mit nur einer Molekülform zur Erklärung des Spektrums nicht aus.

2. Leider ist die Frage, wieviel der beobachteten Linien auf Ober- und Kombinationstöne bzw. auf Resonanzeffekte zwischen

---

[1]) O. BURKARD, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 365.

diesen und Grundtönen zurückzuführen sind, kaum mit Sicherheit zu beantworten. Man kann aber versuchen, wieviel Linien man bestenfalls auf diese Art erklären kann. Es könnten 376 (1) und 396 (2) zu nur einer Linie um 378 gehören, die wegen Resonanz mit 2 · 189 = 378 aufgespalten ist. Die (fragliche) Doppellinie 450 (4b), 471 (4), deren ϱ-Werte einzeln nicht bestimmt werden konnten, könnte ihre komplexe Struktur der Einwirkung der Kombinationstöne 189 (5) + 260 (4) bzw. 189 (5) + 276 (4) verdanken. Die breite Linie 533 (3b) könnte als Kombinationston 260 (4) + 276 (4) oder als die Überlagerung der nicht getrennten Obertöne 2 · 260 und 2 · 276 gedeutet werden. Weiter kann man zwanglos erklären: 672 (0) ≈ 189 (5) + 488 (4); 704 (1/2) ≈ 189 (5) + 512 (6); 818 (0, Bd) ≈ 189 (5) + 620 (12). Auf diese Art würde sich das beobachtete Spektrum auf die folgenden Grundtöne reduzieren:

189 (5)	260 (4), 277 (4 sb)	346 (1)	378 (1)	460 (4 sb), 488 (2)	512 (6)	620 (12 b),
dp	0·41	*p*?	?	0·44	*p*	0·14

1079 (4 b)	1411 (00)	1780 (10).
0·40	?	0·66

Dies wären 12 Frequenzen, von denen 6 bis 8 sicher polarisiert sind; wahrscheinlich ist aber auch 533 (3b, *p*) ein Grundton, da die Linie für einen Oberton wohl zu stark ist.

3. Sieht man obige Reduktion als gerechtfertigt an, dann kann man neuerlich versuchen, aus dem Spektrum auf die Struktur zurückzuschließen. Die trans-Form allein oder die cis-Form allein reichen nicht hin; jede gestattet nur 5 polarisierte Linien. Die nicht ebene Form C_2 liefert 12 Linien, darunter 7 polarisierte; dies kommt dem Befund schon ziemlich nahe, doch dürften nach obigem wahrscheinlich 13 Linien, darunter 7 bis 9 polarisierte vorhanden sein. Überdies besteht sowohl für C_2 als für C_{2v} die Schwierigkeit, daß die antisymmetrische CO-Frequenz, die laut Rechnung um 100 bis 150 cm^{-1} tiefer liegen sollte als die symmetrische und daher im Gebiet um 1640 zu erwarten wäre, dort nicht gefunden wurde.

4. Am wahrscheinlichsten ist es, daß das Molekül in zwei Formen vorliegt. Ob diese beiden Formen aber die ebenen sind oder je eine ebene und eine nicht ebene, läßt sich derzeit nicht entscheiden. Das Dipolmoment muß jedenfalls von Null verschieden sein, da die trans-

Form allein keinesfalls zur Deutung des Spektrums ausreicht. Würden Absorptionsmessungen den sicheren Beweis erbringen, daß auch nur eine einzige polarisierte RAMAN-Linie ultrarot inaktiv ist, dann wüßte man wenigstens, daß in dem Gemisch von Rotationsisomeren auch die trans-Form vorkommt.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeit sowie für ein Forschungs-Stipendium (H. W.) zu danken.

Graz, 219. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut
der Technischen Hochschule.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 125: Chlortrifluormethan.

Von

L. Kahovec und **J. Wagner.**

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 12. 40.)

Es wird das RAMAN-Spektrum von verflüssigtem $Cl \cdot CF_3$ aufgenommen und der Polarisationszustand der Linien, da die direkte Messung desselben nicht möglich war, auf indirektem Wege durch Ausführung des spektralen Überganges $CF_4 \rightarrow CCl_4$ bestimmt.

Gasförmiges Chlortrifluormethan wurde uns von der Erzeugerfirma in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt, damit durch Bestimmung des Schwingungsspektrums die notwendigen Unterlagen zur Berechnung der calorischen Daten (spezifische Wärmen, Entropie usw.) geschaffen werden. Es war daher wesentlich, nicht nur die Frequenzen, sondern auch den Entartungsgrad der Normalschwingungen zu bestimmen, da ein System XZY_3 mit der Symmetrie C_{3v} drei einfache und drei zweifach entartete Schwingungen ausführt, welch letztere bei der calorischen Rechnung anderes Gewicht erhalten.

Der Versuch, die entarteten Schwingungen durch Messung des Polarisationszustandes der RAMAN-Linien kenntlich zu machen, mißlang, da unsere Polarisationsapparatur nicht für tiefe Temperaturen eingerichtet ist und unser kräftigstes RAMAN-Rohr den Druck des bei Zimmertemperatur verflüssigten Gases nicht aushielt und explodierte. Wir mußten auf die direkte ϱ-Bestimmung verzichten und sie durch eine indirekte Methode (vgl. weiter unten) ersetzen.

Zur Aufnahme des RAMAN-Spektrums des bei tiefer Temperatur ($-90°$) verflüssigten Gases verwendeten wir folgende Apparatur: Als Spektrograph diente der STEINHEILsche Universalapparat GH Nr. 5380, der dem Institut von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurde. In der lichtstarken Anordnung mit drei Glasprismen und kurzer ($f = 195$ mm) Kamera-Brennweite (Lichtstärke etwa 1:3) erhält man eine Lineardispersion, die zwischen *Hgi* (λ 4078) und *Hgg* (λ 4339) durchschnittlich 158 cm^{-1}/mm, zwischen *Hgg* (λ 4339) und *Hgd* (λ 4916) 214 cm^{-1}/mm beträgt. Die aufzunehmende Substanz befindet sich in einem vertikal stehenden RAMAN-Rohr mit ebenem

Boden, das mittels eines Schliffes im Hals eines eigens angefertigten Dewar-Gefäßes so befestigt und zentriert ist, daß der Boden des Rohres den inneren Boden des Doppelmantel-Gefäßes fast berührt. Das Dewar-Gefäß ist bis auf zwei gegenüberliegende vertikale Schlitze (Eintritt des Erregerlichtes) und einem Kreisfleck am Boden (Austritt des Streulichtes) außen versilbert und besitzt nahe dem Boden eine seitliche Zu-, nahe dem oberen Rand eine Ableitung. Mit Hilfe dieser Ansatzrohre wird flüssige Luft, die im Vorratsgefäß durch einen eingesenkten Heizdraht zum Verdampfen gebracht wird, in Dampfform dem Dewar-Gefäß zugeführt, umspült das zu kühlende Raman-Rohr und entweicht nach außen. Die im Heizdraht fließende Stromstärke reguliert dessen Temperatur, dadurch die Verdampfungs- und Strömungsgeschwindigkeit und dadurch die Temperatur der Substanz, die stetig bis etwa $-120°$ variiert oder zwischen $0°$ und $-120°$ konstant gehalten werden kann (Messung mit Thermoelement). Die Beleuchtung erfolgt mit vertikal brennender *Hg*-Lampe, deren Licht ein Wärmeschutzglas und ein für ultraviolett undurchlässiges Glasfilter von Schott passiert, durch einen lichtstarken Zeißschen asphärischen Kondensor gesammelt und gegebenenfalls nach Durchsetzen passender Filter auf die Substanz konzentriert wird. Das nach unten gehende Streulicht verläßt das Dewar-Gefäß durch die oben erwähnte kreisrunde Aussparung in der Versilberung und wird über ein totalreflektierendes Prisma in den Spektrographen geführt. Ein durchexponiertes CCl_4-Spektrum wird in etwa 25 Minuten erhalten.

Es wurden drei Aufnahmen gemacht; zwei mit Filter (Expositionszeit 70 und 120 Minuten), eine ohne Filter (60 Minuten). Die Substanz streut überraschend schlecht. Das gemessene Streuspektrum ist in der Tabelle angegeben; die subjektiv geschätzten relativen Intensitäten J_1, J_2, J_3 beziehen sich der Reihe nach auf die Aufnahmen o. F., m. F., m. F. Die Mittelwerte für die Frequenzen des Raman-Spektrums einschließlich der noch zu begründenden Angaben für den Polarisationszustand der Linien sind somit:

356 (4, *dp*); 478 (8, *p*); 560 (2, *dp*); 784 (8, *p*); 1092 (0 *d*, *p*); 1205 (0 *d*, *dp*).

Zur Ermittlung der Entartung bzw. des Depolarisationsgrades wird der spektrale Übergang $CF_4 \rightarrow ClCF_3 \rightarrow Cl_2CF_2 \rightarrow Cl_3CF \rightarrow Cl_4C$ durchgeführt (Abb. 1; vgl. dazu Kohlrausch-Wagner[1])). Leider

[1]) K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner, Z. physikal. Chem. (B) **45** (1939) 93.

Tabelle 1. Streuspektrum von $ClCF_3$.

ν	J_1	J_2	J_3	Zuordnung	ν	J_1	J_2	J_3	Zuordnung
24347	1/2	—	—	k — 358	22585	4	1	3	e — 353
24226	3	—	—	k — 479	22518	0	—	—	f — 477
24144	1	—	—	k — 561 (Hg)	22461	7	3	8	e — 477
24034	00	—	—	i — 482	22378	2	0	2	e — 560
23921	4	—	—	k — 784	22156	7	3	8	e — 782
23721	0	—	—	i — 785	21851	0 d	00 d	0 d	e —1087
23608	00 d	—	—	k —1097	21734	0 d	00 d	0 d	e —1204
23500	00 d	—	—	k —1205					

sind die Spektren der unmittelbaren Nachbarn von $ClCF_3$, nämlich die von CF_4 (Yost, Lasettre und Gross[1]) und Cl_2CF_2 (Bradley[2])) nicht so eindeutig in bezug auf experimentelle Grundlage und Zuordnung, als man es für die vorliegenden Zwecke wünschen möchte; doch beeinträchtigt dies die Sicherheit der gezogenen Schlüsse nicht wesentlich. In CF_4 fehlt die höchste Frequenz; aus Analogiegründen erwarten sie die Verfasser bei etwa 1200 cm^{-1}, während sie nach unseren Überlegungen vermutlich etwas höher, etwa bei 1270 cm^{-1} liegen dürfte. In Cl_2CF_2 wurden zwar neun Frequenzen beobachtet, jedoch mit einer der Erwartung nicht entsprechenden Verteilung; schon Bradley hat hierauf verwiesen und nimmt an, daß eine Linie in der Gegend um 450 unbeobachtet blieb, während das Doublett 877 (1) und 919 (2) als zu einer einzigen durch Resonanz mit 455 + 433 = 888 (bezüglich der Gleichrassigkeit vgl. weiter unten) aufgespaltenen Linie gehörig anzusehen sei. Wir stimmen mit dieser Ansicht Bradleys überein und führen das Fehlen einer Linie im tiefen Frequenzbereich auf zufällige Entartung zurück. Polarisationsmessungen liegen nur für CCl_4 vor; doch ist auch das Spektrum[3]) von Cl_3CF soweit geklärt, daß die Einteilung in polarisierte und depolarisierte Linien — zugehörig zu einfachen und entarteten Schwingungen — als gesichert angesehen werden kann (vgl. Kohlrausch-Wagner, loc. cit.; Abb. 3, spektraler Übergang in den Systemen $Cl_3C \cdot X$).

Aus dem spektralen Übergang ist zu ersehen, daß die Zuordnung der — von links nach rechts gezählt — ersten, vierten, fünften und sechsten Linie in $ClCF_3$ eindeutig ist, wenn man darauf achtet, daß

[1]) don M. Yost, E. Lasettre und S. T. Gross, J. chem. Physics **4** (1936) 325. [2]) C. A. Bradley, Physic. Rev. **40** (1932) 908. [3]) G. Glockler und G. R. Leader, J. chem. Physics **7** (1939) 278.

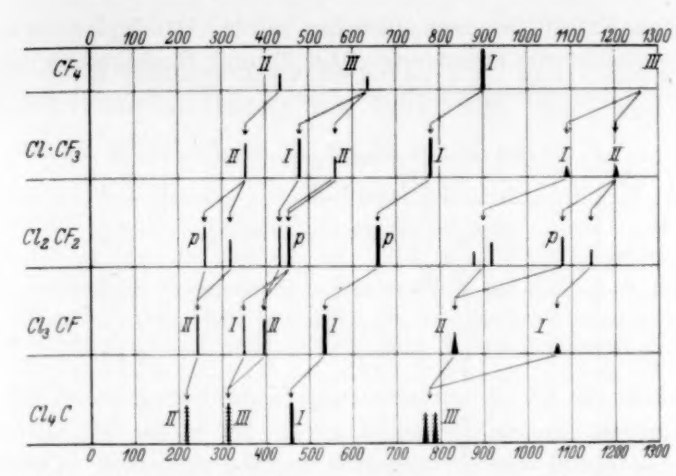


Abb. 1. Der spektrale Übergang $CF_4 \rightarrow CCl_4$ im Molekül.

die Übergangslinien eine der Massenzunahme und Federkraftabnahme entsprechende hinreichende Neigung von rechts nach links aufweisen müssen. Nur bei der zweiten und dritten Linie könnte, ohne gegen diese Forderung zu sehr zu verstoßen, eine Vertauschung der Zuordnung vorgenommen werden. Doch widerspräche dem einerseits das beobachtete Intensitätsverhältnis, andererseits die Modellrechnung. Der eine von uns (WAGNER[1])) hat solche Rechnungen durchgeführt, aus denen man die Erwartung für den ähnlichen spektralen Übergang $CM_4 \rightarrow CCl_4$ entnehmen kann; darin hat allerdings M nur die Masse 15 statt wie bei CF_4 die Masse 19 und außerdem wurden alle Federkräfte gleich groß angesetzt, während im Molekül $f(CF)/f(CCl)$ ungefähr gleich 1·6 ist. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Abb. 2 eingetragen, wobei depolarisiert zu erwartende Linien quergestrichelt wurden. Man sieht, daß zwar die Übergangslinien wegen Nichtberücksichtigung der Federkraftänderung weniger stark geneigt sind, daß aber sowohl der ganze Typus als auch die Einzelheiten des spektralen Überganges dem an den Molekülspektren durchgeführten vollkommen entspricht. Unter anderem gehören im Modellspektrum von Cl_2CM_2 die dritte und siebente Linie zu Schwingungen gleicher Rasse, so daß auch der Kombinationston der dritten und irgendeiner polarisierten Linie gleiche Rasse mit der siebenten Linie hätte, und, wenn ähnliche Zahlenbeziehungen wie im Molekülspektrum

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 341; Tabelle 1, Modell 3.

bestünden, FERMI-Resonanz entstehen würde. Daher glauben wir aus dem Vergleich von Erwartung (Abb. 2) und Beobachtung (Abb. 1) den Polarisationszustand auch der andern Linien im Spektrum Cl_2CF_2

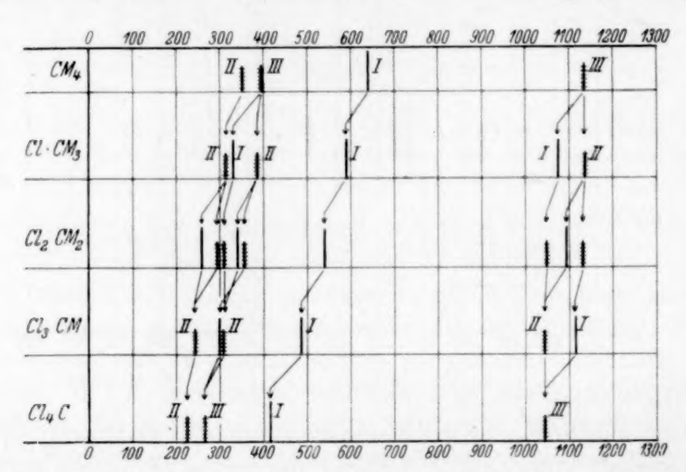


Abb. 2. Der spektrale Übergang $CM_4 \rightarrow CCl_4$ im Modell ($M = 15$).

entnehmen zu dürfen; danach wäre dort die erste, vierte, fünfte und achte Linie polarisiert (Störung durch Überlagerung einer depolarisierten Linie über Linie 4), alle andern sollten depolarisiert sein.

Wir haben der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungs-Stipendium für den einen von uns (L. K.), der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung des STEINHEIL-Spektrographen zu danken.

Graz, 220. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule.

Über die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 und die Dielektrizitätskonstanten von OsO_4, SF_6, SeF_6 und TeF_6.

Von

R. Linke.

(Eingegangen am 24. 12. 40.)

Es werden die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 sowie die DK von OsO_4, SF_6, SeF_6 und TeF_6 bestimmt. Die resultierenden Atompolarisationen werden in bezug auf ihre Größe und auf ihren Verlauf diskutiert.

Zur Messung der Brechungsexponenten diente ein Zeiß-Laboratoriumsinterferometer mit 10 cm langen Kammern, die aus Quarz bestanden. Auf diese wurden Quarzfenster mit Picein aufgekittet. Die Kammern befanden sich in einem wärmeisolierten Mantel. Die Temperatur wurde mit geeichten Quecksilberthermometern gemessen, der Druck mit einem Quarzspiralmanometer in der üblichen Anordnung nach BODENSTEIN bestimmt. Die Untersuchung der DK erfolgte mit der von BRAUNE-und LINKE beschriebenen Apparatur[1]).

PF_5 wurde aus AsF_3 und PCl_5[2]) hergestellt, OsO_4 durch Verbrennen von Os im Sauerstoffstrome. SF_6, SeF_6 und TeF_6 wurden durch Überleiten von F_2 über die betreffenden Elemente gewonnen[3]). Die Reinheit der Verbindungen wurde bei PF_5[2]) und OsO_4[4]) durch die Messung des Dampfdruckes, bei den Hexafluoriden durch die Kontrolle des Schmelzpunktes geprüft[3]).

Die Messung der Brechungsexponenten (n) konnte nicht in der üblichen Weise durch Auszählen der im Gesichtsfeld wandernden Streifen erfolgen, da es nicht möglich war, optisch ganz einwandfreie Quarzplatten zu erhalten und infolgedessen die Streifen ungefähr vom 8. an unscharf wurden. Es wurde daher eine Relativmethode angewandt, bei der Luft als Bezugssubstanz diente. Die Eichung des Interferometers wurde in folgender Weise vorgenommen. In dem Strahlengang der einen Interferometerkammer befindet sich eine Glasplatte, durch deren Neigen mit Hilfe einer Meßspindel der optische Weg meßbar verändert werden kann. Waren beide Kammern evakuiert,

[1]) H. BRAUNE und R. LINKE, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 12. [2]) Vgl. R. LINKE und W. ROHRMANN, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 256. [3]) W. KLEMM und P. HENKEL, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 115. [4]) E. OGAWA, Bull. chem. Soc. Japan **6** (1931) 302.

so beobachtete man in der Nullstellung der Meßschraube ein charakteristisches Streifenbild. Beim Eintreten von Gas in die andere Kammer, in deren Strahlengang sich keine Glasplatte befand, veränderte sich das Streifenbild und konnte durch Neigen der Glasplatte gleich dem in der Nullstellung bei evakuierten Kammern beobachteten Streifenbild gemacht werden. In dieser Weise wurde die Skala der Meßtrommel gegen Luft geeicht[1]). Die für n angegebenen Werte gelten für die D-Linie. Der Druck wurde bei PF_5 von 27 bis 314 mm variiert bei OsO_4 von 2·5 bis 11·9 mm. Die Werte von n-1 waren eine geradlinige Funktion des Druckes, so daß die Umrechnung auf Normalbedingungen mit der Zustandsgleichung für ideale Gase erfolgen konnte. Als Mittel aus 22 bzw. 11 Messungen an PF_5 bzw. OsO_4 ergab sich:

	$(n-1)_D \cdot 10^4$
PF_5	$6{\cdot}416 \pm 0{\cdot}018$
OsO_4	$1{\cdot}113 \pm 0{\cdot}024$

Die DK wurde bei SF_6, SeF_6 und TeF_6 nur bei einer Temperatur gemessen, da aus der Konfiguration der Moleküle hervorgeht, daß sie kein Moment besitzen[2]). Das OsO_4, dessen Struktur nicht bekannt ist, wurde bei zwei Temperaturen gemessen. Die Drucke wurden bei allen Substanzen stark variiert und keine Druckabhängigkeit der Polarisation bei der den Normalbedingungen entsprechenden Konzentration gefunden. Die Umrechnung auf Normalbedingungen erfolgte daher mit der Zustandsgleichung für ideale Gase. Die gefundenen Werte gibt die folgende Tabelle an, in der z die Anzahl der Messungen, T die absolute Temperatur und $(\varepsilon-1)$ die um 1 verminderte DK des Stoffes bei der Konzentration unter Normalbedingungen bedeuten.

Tabelle 1.

Stoff	z	T	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^3$
SF_6	9	292·4	2·108[3])
SeF_6	11	293·2	2·481
TeF_6	10	292·1	3·020
OsO_4	13	429·2	2·767
	16	561·2	2·751

[1]) Tausz und Hornung, Landolt-Börnstein Tabellen. [2]) H. Braune und S. Knoke, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 163. [3]) Der Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Watson (Proc. Roy. Soc. London A. 143 (1934) 574) überein. $(\varepsilon-1)^{25°}_{\text{Watson}} = 2{\cdot}026 \cdot 10^{-3}$.

Die in der Tabelle angegebenen Werte für OsO_4 sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 1\%$ behaftet, die Werte bei $T = 429{\cdot}2$ und $561{\cdot}2$ unterscheiden sich aber nur um $^1/_2\%$, so daß sie als identisch anzusehen sind. Hieraus folgt, daß OsO_4 kein Moment besitzt. Das Mittel aus den $(\varepsilon-1)$-Werten bei hoher und niedriger Temperatur ist $(\varepsilon-1)_{OsO_4} = 2{\cdot}759 \cdot 10^{-3}$.

Aus den in dieser Arbeit angegebenen und den in der Literatur enthaltenen Daten[1]) kann man für die gemessenen Substanzen die Gesamtpolarisation P und die Elektronenpolarisation P_E berechnen, aus deren Differenz die Atompolarisation P_A resultiert, da die Orientierungspolarisation der beobachteten Stoffe Null ist. Die Werte für die Mercurihalogenide[2]) und BF_3 sind zum Vergleich mit angegeben.

Tabelle 2.

Stoff	P	P_E	P_A	$P_A : P_E$
OsO_4	20·6	16·1	4·5	0·279
PF_5	15·4	9·2	6·2	0·675
SF_6	15·7	11·4	4·3	0·377
SeF_6	18·5	13·4	5·1	0·380
TeF_6	22·7	15·0	7·7	0·512
BF_3	8·4	6·0	2·4	0·400
$HgCl_2$	29·2	22·9	6·3	0·274
$HgBr_2$	36·5	29·3	7·2	0·245
HgJ_2	48·3	41·6	6·7	0·160

Die Elektronenpolarisation von PF_5 und OsO_4 wurde in der Weise auf unendlich lange Wellen extrapoliert, daß von dem bei der D-Linie gemessenen Werte 3% abgezogen wurden; dies würde der Dispersion des SO_2 entsprechen.

Wie die letzte Spalte der Tabelle 2 lehrt, beträgt P_A bei diesen Stoffen 16 bis 67% von P_E. Dies ist im Vergleich zu den organischen Stoffen, bei denen in der Regel P_A 10 bis 15% von P_E ist, sehr groß. Verfolgt man den Verlauf von $P_A : P_E$, so bemerkt man in der Reihe $SF_6 \rightarrow TeF_6$ ein Ansteigen, in der Reihe $HgCl_2 \rightarrow HgJ_2$ einen Abfall. Dies scheint darauf hin zu deuten, daß in diesen Reihen das Verhältnis $P_A : P_E$ ein Maß für die Polarität der Bindung ist. Betrachtet man die Werte von $P_A : P_E$ unter diesem Gesichtspunkt, so steigt den

[1]) n für BF_3 und die Hexafluoride W. Klemm und P. Henkel a. a. O. ε für PF_5 und BF_3 R. Linke und W. Rohrmann a. a. O. [2]) H. Braune und R. Linke a. a. O.

Tatsachen entsprechend in der Reihe $SF_6 \rightarrow TeF_6$ der polare Charakter der Bindung stark an, während er in der Reihe $HgCl_2 \rightarrow HgJ_2$ in gleicher Weise wie $P_A : P_E$ fällt. Als Kriterium für die Polarität der Bindung der Hexafluoride diene das Reaktionsvermögen mit Wasser, das vom reaktionunfähigen SF_6 über das reaktionsträge SeF_6 zum rasch reagierenden TeF_6 ansteigt. Als Maß für die Polarität der Bindung der Mercurihalogenide diene ihre Löslichkeit in Wasser, die vom $HgCl_2$ zum HgJ_2 fällt. Für die fallende Polarität der letzteren Verbindungen spricht auch ihre vom Chlorid zum Jodid steigende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß das Verhältnis $P_A : P_E$ im Groben mit dem Grade der Polarität der Bindung parallel geht, so ist ja auch $P_A : P_E$ bei unpolar gebauten organischen Verbindungen erfahrungsgemäß sehr klein. Eine exakte Beziehung zwischen $P_A : P_E$ und der Polarität der Bindung kann allerdings im allgemeinen namentlich beim Vergleich von Stoffen verschiedener Konfiguration nicht erwartet werden, denn P_A hängt außer von der Polarität der Bindung auch von der Anzahl der ultrarotaktiven Schwingungen und der Größe der Kraftkonstanten ab. Doch zeigt die obige Tabelle, daß wenigstens in Reihen von Verbindungen analogen Baues die Größe von $P_A : P_E$ ein relatives Maß für die Polarität der Bindung ist.

Die experimentellen Unterlagen dieser Arbeit wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Ing. H. J. Neuhof, Dipl.-Ing. K. W. Köpernik und Dipl.-Ing. W. Giertz im Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover gewonnen.

Herrn Prof. Dr. H. Braune, dem Leiter des Institutes, danke ich herzlich für die Überlassung der Institutsmittel und für seinen steten Rat bei der Ausführung der Arbeit.

Über Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur.

Von

Kurt Ueberreiter.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 41.)

In früheren Arbeiten wurden hochpolymere Stoffe als Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur bezeichnet. Die experimentelle Grundlage hierfür bilden die Einfriererscheinungen an Flüssigkeiten, die auch bei makromolekularen Stoffen auftreten.

Es werden jetzt Cellulose und ihre Derivate untersucht, aus ihren Volumen/Temperaturkurven sind Einfriererscheinungen abzulesen, weshalb ihre Einordnung in die Flüssigkeiten mit fixierter Struktur gerechtfertigt erscheint.

Cellulose in Form von Hydratcellulose besitzt verhältnismäßig starre Makromoleküle, die Einfriertemperatur liegt hoch. Nitrierung oder Acetylierung erhöht die Beweglichkeit der Kettenglieder. Es wurde Baumwolle zu 9·6 und 13% Stickstoffgehalt nitriert; größere NO_2-Gruppenzahl erhöht die Beweglichkeit, die Einfriertemperatur sinkt, dieser Vorgang wird mit der inneren Weichmachung durch Mischpolymerisatbildung aus gelenkstarrer und gelenkbeweglicher Komponente verglichen.

Die äußere Weichmachung wird am System Äthylcellulose—Trikresylphosphat und Nitrocellulose—Trikresylphosphat überprüft. Infolge der Starrheit der Cellulosemakromoleküle wirken wenige Lösungsmittelmoleküle bereits sehr beweglichkeitserhöhend, wodurch ein stark konkaver Verlauf der Einfriertemperaturkurve der Mischungen hervorgerufen wird.

Als Sonderfall wird die Quellung der Cellulose betrachtet. Geringe Quellungen entsprechen dem über äußere Weichmachung Bekannten, bei starker Quellung ist Wasser als Füllmittel ungebunden enthalten, welches bei Abkühlung auskristallisieren kann.

Künstliche Cellulosefasern werden untersucht, ihre V/T-Kurven zeigen Sinterungserscheinungen, die auf starke Spannungen im Makromolekül und auf molekulare Spalten schließen lassen. Zum Vergleich wird gewalzt gedehntes Polystyrol herangezogen, welches die gleichen Erscheinungen aufweist.

I. Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

a) Einleitung.

Wohl selten hat eine wissenschaftliche Fragestellung eine solche Ausweitung erfahren — sowohl im Hinblick auf die Zeitdauer der Versuche als auch die Zahl der bearbeitenden Forscher — wie das Problem der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Cellulose. Die große Bedeutung der auf der Cellulosebasis schaffenden

Industrie hat der restlosen Durchforschung dieses Gebietes starken Auftrieb verliehen. Allmählich wurden zur Deutung der experimentellen Befunde anschauliche Modelle entwickelt (STAUDINGER, KUHN, THIESSEN, FREY-WYSSLING, KRATKY, MARK, GUTH, SAUTER, GERNGROSS, HERMANS u. a.), die den meisten experimentell gewonnenen Erfahrungen gerecht werden.

Versuche über Einfriererscheinungen an Cellulose und ihren Derivaten ergaben die bisher unbekannte Tatsache, daß auch diese Stoffe als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur aufgefaßt werden können. Dieser Befund und die Erfahrungen von P. A. THIESSEN[1]) über das Gleichgewicht von Kristall und Schmelze in gedehnten makromolekularen Stoffen gaben die Anregung zum Ausbau einer Vorstellung über die Kristallisation makromolekularer Stoffe, welche in zwei Arbeiten durchgeführt wurde; die erste vorliegende Arbeit behandelt den „amorphen, flüssigkeitsähnlichen" Zustand der Cellulose, während die zweite sich mit der Kristallisation makromolekularer Stoffe beschäftigt.

b) Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

Zur besseren Übersicht der nachfolgend geschilderten Experimente seien kurz die Erscheinungen umrissen, die an makromolekularen Stoffen auffindbar zur Schaffung des Begriffes „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" führten. Die an jeder Flüssigkeit zu studierenden Einfriererscheinungen sind auch bei makromolekularen Stoffen vorhanden und beweisen deren flüssigkeitsähnlichen Aufbau, wobei das Wort „fixierte Struktur" auf die grundsätzlichen Unterschiede aufmerksam macht, welche durch die Verknüpfung der Flüssigkeitsmoleküle untereinander zu Makromolekülen entstehen.

Der flüssigkeitsähnliche Zustand der makromolekularen Stoffe wird durch das Auffinden der Einfriererscheinungen bewiesen: Die jeder Flüssigkeit aufgeprägte Struktur, wie die Ordnung in den kleinsten Bereichen genannt wird (DEBYE, STUART), besitzt eine Relaxationszeit, da ihre Wiederherstellung nach einer Zustandsänderung eine gewisse Zeit beansprucht. In dem auch makroskopisch als Flüssigkeit bezeichneten Gebiet ist die Relaxationszeit sehr gering (10^{-12} bis 10^{-10} sec), während sie unterhalb eines bestimmten Temperaturbereiches, des sogenannten Einfriergebietes, sehr groß wird

---

1) P. A. THIESSEN, Angew. Ch. **51** (1938) 170. P. A. THIESSEN und W. WITTSTADT, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 359.

(Tage, Wochen usw.), so daß der Flüssigkeitscharakter äußerlich nicht mehr erkennbar ist, da der Platzwechsel der einzelnen Moleküle allzu lange Zeit beansprucht. Das Einfrieren hat das Auftreten instabiler Molekülkonstellationen zur Folge, wodurch Nachwirkungserscheinungen bedingt werden, die für eingefrorene Flüssigkeiten so recht charakteristisch sind. Diese an anderer Stelle[1]) ausführlicher behandelten Befunde kennzeichnen die normalen Flüssigkeiten und werden aber erstaunlicherweise auch bei makromolekularen Stoffen gefunden.

Da eine schematische Übertragung den Sondereigenschaften dieser Stoffe nicht gerecht wird, soll die im Wort „fixierte Struktur" niedergelegte Auffassung behilflich sein. Im makromolekularen Stoff sind die kleinsten Bauelemente der Makromoleküle mit den Einzelmolekülen einer normalen Flüssigkeit zu vergleichen. Ihre Beweglichkeit kommt im Einfriergebiet zum Erliegen, wodurch die gleichen Nachwirkungserscheinungen usw. wie bei normalen Flüssigkeiten auftreten. Durch zunehmende Verhinderung der Beweglichkeit infolge von Brückenbildung läßt sich experimentell eindeutig beweisen, daß die Glieder der Makromoleküle Träger des „Flüssigkeitscharakters" der makromolekularen Stoffe sind, aber auch rein theoretisch kann diese Folgerung zwingend abgeleitet werden. Die Verknüpfung der Einzelglieder zu ketten-, netz- oder kugelförmigen Gebilden bringt alle jene Eigenschaften mit, welche die makromolekularen Stoffe von den normalen Flüssigkeiten unterscheiden und ihre technische Wertschätzung verursachen. Oberhalb des Einfriergebietes, in einem Temperaturbereich, der bei völliger Beweglichkeit der Mikroelemente einen Platzwechsel der Makromoleküle noch nicht ermöglicht, werden die elastischen, wenn nicht sogar kautschukelastischen Eigenschaften des makromolekularen Stoffes bei Wahrung der äußeren Gestalt zu besonderer Geltung kommen, während der auch äußerlich als Fließen in Erscheinung tretende Ortswechsel nicht vernetzter Makromoleküle erst bei höheren Temperaturen ermöglicht wird, wodurch bleibende Formänderungen erzielt werden.

II. Cellulose als Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

Die Untersuchung der Einfriererscheinungen gestaltet sich experimentell am einfachsten durch die Aufnahme von Volumen/Temperatur-

---

[1]) K. Ueberreiter, Angew. Ch. **53** (1940) 247. Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 361; **46** (1940) 157.

Kurven. Das Volumen ist sowohl von der mittleren Lage und Orientierung der Moleküle oder Mikrobausteine als auch der Schwingungsweite der Wärmebewegung um diese mittleren Lagen abhängig. Der erste Einfluß ist allein entweder beim festen kristallisierten Körper vorhanden, wo die Moleküle größtmöglich geordnet liegen, oder bei Flüssigkeiten unterhalb des Einfriergebietes, wo die Anordnung in einem mehr oder weniger ungeordneten, nicht stabilen Zustand eingefroren ist. Dieser Abhängigkeit des Volumens von der Schwingungsweite der Wärmebewegung überlagert sich bei Flüssigkeiten oberhalb des Einfriergebietes die Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage und Orientierung, indem die bei höheren Temperaturen stabilen Anordnungen ein größeres Volumen beanspruchen als die bei tiefen Temperaturen stabilen. Es ergeben sich auf diese Weise zwei Bereiche mit verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten, die durch ein Übergangsgebiet — das Einfriergebiet — getrennt sind. Im folgenden wird als Einfriertemperatur aus Gründen der Zweckmäßigkeit der Schnittpunkt der beiden Ausdehnungsgeraden oberhalb und unterhalb des Einfriergebietes gewählt, wobei hervorzuheben ist, daß diesem Punkt keine besondere physikalische Bedeutung zukommt, da das Einfrieren allmählich in einem bestimmten Temperaturbereich stattfindet.

Abb. 1. Volumenkurven von Nitro- (N), Benzyl (B), Hydrat-Cellulose (H) und Cellulosetriazetat (T).

Das bei normalen Flüssigkeiten für Moleküle Gesagte muß bei makromolekularen Stoffen auf die Mikroelemente der Makrostruktur angewendet werden; die Herabsetzung der Beweglichkeit der Mikroelemente durch die Verknüpfung untereinander bedingt ein Ansteigen der Einfriertemperatur im Vergleich zur nichtpolymerisierten Flüssigkeit. Äußerlich ist das Bild der Volumen/Temperatur-Kurven bei beiden Flüssigkeitsarten das gleiche, bei allen synthetischen makromolekularen Stoffen, wie Polyvinylderivaten und ihren Mischpolymerisaten, Pheno- und Aminoplasten, Glyptalharzen, Thiokolen, aber auch Kautschuk,

Neoprenen, Buna usw., wird daher diese das Einfrieren verratende Richtungsänderung der *V*/*T*-Kurve gefunden.

Es lag daher sehr nahe, die von den meisten Forschern in eine Sonderstellung gebrachte Cellulose und ihre Derivate einmal der gleichen Problemstellung zu unterwerfen, sie als Flüssigkeit mit fixierter Struktur aufzufassen und dahingehende experimentelle Prüfungen zu beginnen. Als allgemeiner Überblick über die Ergebnisse zeigt Abb. 1 die *V*/*T*-Kurven von Cellulose in Form von Hydratcellulose und einigen ihrer Derivate. Das Einfriergebiet dieser Stoffe liegt bei recht verschiedenen Temperaturen, Benzylcellulose (*B*) friert bei $+53^\circ$ C ein, Nitrocellulose (*N*) bei $+50^\circ$, Cellulosetriacetat (*T*) bei $+50^\circ$ und Hydratcellulose (*H*) bei $+62^\circ$. Wohl liegen diesen Präparaten keine einheitlichen Makromoleküllängen zugrunde, jedoch ist nach früheren Versuchen zu folgern, daß die Einfriertemperatur von dem Ausmaß der Gliederbeweglichkeit der Makrostruktur abhängt und somit nach anfänglich sprunghaftem Anstieg bei wachsender Makromolekülgröße frühzeitig konstant wird.

Aus diesen bislang unbekannten Befunden ist zu folgern, daß Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur aufgefaßt werden können; zum Ausbau dieses Bildes wurden weitere Versuche unternommen, die einen Hinweis darauf geben, welche Eigenschaften der Cellulose zu ihrer scheinbaren Sonderstellung verhalfen.

III. Innere Weichmachung von Cellulose.

a) Allgemeines.

Das Ausmaß der Gliederbeweglichkeit einer Makrostruktur wird deren Eigenschaften entscheidend beeinflussen; hohe Gliederbeweglichkeit und damit tiefe Einfriertemperaturen besitzen Stoffe, die bei hohen elastischen Eigenschaften als Kautschuk bezeichnet werden; starre, unvernetzte Makromolekülgerüste mit hoher Lage des Einfriergebietes ihrer Bausteine werden als Thermoplaste bezeichnet, da durch Erhöhung der Temperatur die Möglichkeit besteht, das Gebiet der freien Gliederbeweglichkeit und damit günstiger Bearbeitungsmöglichkeiten zu erreichen. Der Gedanke, durch Kombination beider Arten Zwischenstufen der Gliederbeweglichkeit zu erzielen, liegt nahe, er wurde empirisch seit langem ausgewertet, indem durch Mischpolymerisat- oder Kondensatbildung die gewünschten mittleren Eigenschaften makromolekularer Stoffe hervorgerufen wurden. Der

Begriff Flüssigkeit mit fixierter Struktur vermittelt einen anschaulichen Einblick in diese Verhältnisse: Ist ein Makromolekülgerüst starr, ein anderes leicht beweglich, so kann durch Ersatz der starren Bausteine durch leicht bewegliche die Gesamtbeweglichkeit des Systems erhöht werden. Experimentell wurde dieser Gedanke am System Polystyrol—Butadien geprüft[1]).

Cellulose besitzt ein aus ringförmigen Glukoseeinheiten aufgebautes Makromolekül, dessen Formelbild, durch zahllose Experimente gestützt, allgemein in der folgenden Form angenommen wird:

H OH / CH_2OH / H OH / CH_2OH
—O— (OH H) H H (H) O (O) —O— (OH H) H H (H) O
H (H) —O— (OH H) H H (H) —O— (OH) H
CH_2OH / H OH / CH_2OH / H OH

Jede Glukoseeinheit, welche als Mikroelement angenommen werden soll, besitzt drei *OH*-Gruppen, die einer Veresterung oder Verätherung sehr zugänglich sind. Schon frühzeitig wurde diese Tatsache erkannt und technisch in hohem Maße ausgewertet. Im folgenden soll an zwei Beispielen die Wirkung dieses chemischen Umbaues der *OH*-Gruppen näher besprochen werden.

b) Acetylcellulose.

Infolge der drei *OH*-Gruppen besteht, wie obige Formel zeigt, die Möglichkeit zur Bildung jeweils verschiedener Ester oder Äther, je nach der Anzahl der reagierenden *OH*-Gruppen. Zur erfolgreichen Acetylierung der Cellulose verwendet man Essigsäurederivate, besonders Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren; es macht keine Schwierigkeiten, der Theorie entsprechend bis zu drei Acetylgruppen in Cellulose einzuführen.

Für die zwischenmolekularen Kräfteverhältnisse spielt der Austausch der *OH*-Gruppen gegen Acetylgruppen eine große Rolle. Da diese Kräfte die Beweglichkeit der Mikrobausteine maßgeblich beeinflussen, wird eine Veresterung oder Verätherung die Gliederbeweglichkeit des Cellulosemakromoleküls verändern. Zur Prüfung dieser Voraussage wurden *V*/*T*-Kurven zweier verschieden hoch acetylierter Cellulosen in Gestalt von Acetylcellulose und Cellulosetriacetat technischer Herkunft aufgenommen. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse. Die für das Einfrieren charakteristische Richtungsänderung wird gefunden,

[1]) K. Ueberreiter, Z. angew. Chem. loc. cit.

sie beweist, daß Acetylcellulosen als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur aufgefaßt werden können. Hydratcellulose mit unveresterten *OH*-Gruppen friert bei $+62°$ ein, Acetylcellulose erst bei $+56°$ C und Cellulosetriacetat bei $+49°$ C. Es kann daher die Folgerung gezogen werden, daß die Mikroelemente der Cellulose bei zunehmender Ersetzung der *OH*-Gruppen durch Acetylgruppen erhöhte Beweglichkeit erhalten. Die Absättigung der starken Nebenvalenzkräfte der *OH*-Gruppen durch Veracetylierung haben also eine Erhöhung der Gliederbeweglichkeit des Cellulosemakromoleküls zur Folge, die — und das ist das Entscheidende — durch den Umbau einer bestimmten Anzahl von Gruppen kontrolliert werden kann. Diese Methode kann als innere Weichmachung aufgefaßt werden; die Eigenart des Cellulosemakromoleküls kommt in der Tatsache zum Ausdruck, daß die Gliederbeweglichkeit durch verschiedenartige Substitution chemisch aktiver Stellen am gleichen Mikrobaustein verändert werden kann, während bei der gewöhnlichen inneren Weichmachung durch Mischpolymerisation Bausteine verschiedener Komponenten miteinander verkoppelt werden. Die Fülle der Umsetzungsmöglichkeiten bringt eine große Mannigfaltigkeit der inneren Weichmachungsarten des Cellulosemakromoleküls mit sich, wovon als weiteres Beispiel die Cellulosenitrate besprochen werden sollen.

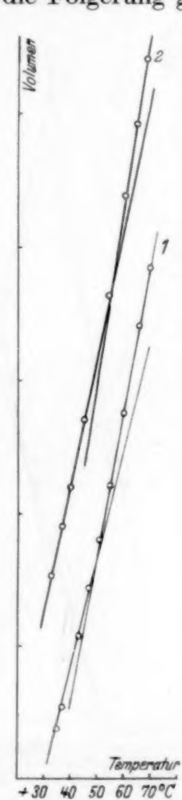


Abb. 2. Volumenkurven v. Cellulosetriacetat (*1*) und Acetylcellulose (*2*).

c) Nitrocellulose.

Die Veresterung der Cellulose mit Salpetersäure verläuft sehr leicht. Temperatur, Konzentration der Salpetersäure und wasserentziehenden Schwefelsäure bilden für die entstehenden Endprodukte ausschlaggebende Faktoren; wegen der großen technischen Bedeutung der Cellulosenitrate sind diese Einflüsse weitestgehend untersucht worden, Trinitrocellulose und minder nitrierte Kollodiumwollen sind zwei der bekanntesten Produkte.

Die als innere Weichmachung bezeichnete Veränderung des Mikrobausteines selbst ist bei den Cellulosenitraten in höchstem Maße

durchführbar. Es wurden daher verschieden hoch nitrierte Cellulosen aus Baumwollfasern hergestellt, indem die Konzentration und Nitrierdauer verändert wurde. Die Analyse ergab zwei Stoffe mit 9·6 und 13% Stickstoffgehalt, es wurde scharf nitriert, ohne auf die Erhaltung der Faserstruktur zu achten. Die V/T-Kurven zeigt Abb. 3. Die Einfriertemperatur des Cellulosenitrates mit 9·6% Stickstoff liegt bei +69°, während die zweite Probe mit dem um 3·4% höheren Stickstoffgehalt bei +56° einfriert. Das Absinken der Einfriertemperatur oder, was das Gleiche besagt, die Erhöhung der Gliederbeweglichkeit der Mikrobausteine wird durch die zunehmende Veresterung der OH-Gruppen hervorgerufen. Es ergibt sich also das gleiche Bild wie bei der Acetylierung der Cellulose. Leider kann man nur ganz allgemein den Stickstoffgehalt feststellen, ohne Angabe, welche der OH-Gruppen im einzelnen verestert worden sind. Der Versuch einer genaueren Verteilung der Rollen, welche die OH-Gruppen in ihrem Einfluß auf die Gliederbeweglichkeit spielen, muß daher unterbleiben, er würde nur zu rohen Vermutungen führen.

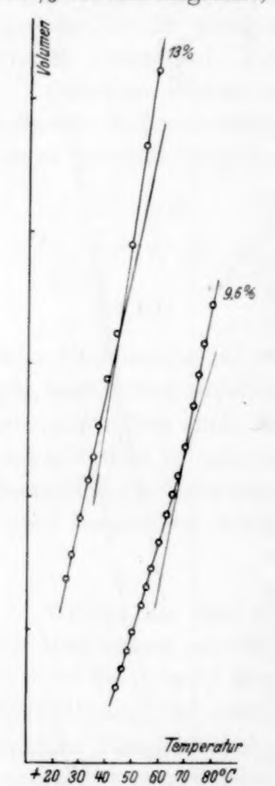


Abb. 3. Innere Weichmachung. Volumenkurven verschieden stark nitrierter Baumwolle.

Die Veresterung der OH-Gruppen mit Nitrogruppen bewirkt eine Erhöhung der Gliederbeweglichkeit des Cellulosemakromoleküls, eine Denitrierung muß daher folgerichtig die Gliederbeweglichkeit herabsetzen, was experimentell an der Erhöhung der Einfriertemperatur zu prüfen wäre. Es wurde daher eine Nitrocellulose in Alkohol mit geringem Acetonzusatz gelöst, mit 27%iger Ammoniaklösung versetzt und in diese Lösung 1 Stunde ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Kurze Zeit nach Beginn des Einleitens von H_2S fiel die Cellulose in Form einer Gallerte aus, die einer weiteren Reinigung und Trocknung unterzogen wurde. Die zur Prüfung der Gliederbeweglichkeiten aufgenommenen V/T-Kurven zeigt Abb. 4. Die Nitro-

cellulose (*a*) friert bei + 50° ein, während die denitrierte Cellulose (*b*) erst bei + 79° einfriert. In Umkehr des Prozesses der inneren Weichmachung wird das Cellulosemakromolekül bedeutend versteift, da die in großer Zahl wieder in Erscheinung tretenden *OH*-Gruppen für die Starrheit der Kette sorgen.

d) Rückblick.

Die von der Natur in Form von Baumwolle oder ähnlichen Fasern, Holz usw. gelieferte Cellulose besteht aus Makromolekülen, deren Glieder, wahrscheinlich aus Glukoseeinheiten bestehend, verhältnismäßig gelenkstarr sind. Für die der nativen Cellulose am meisten nahekommende Hydratcellulose ergab sich eine Einfriertemperatur von etwa + 60° bis 80°, je nach der Herkunft und Bearbeitung des Stoffes. Die bisher fast allgemein anerkannte Sonderstellung der Cellulose entstand nicht zuletzt durch die Möglichkeit, durch chemische Reaktionen den Mikrobaustein zu verändern. Wie die oben geschilderten Experimente beweisen, bedeutet eine Veresterung oder Verätherung der Cellulose eine Erhöhung der Gliederbeweglichkeit des Makromoleküls, was als innere Weichmachung bezeichnet wurde. Der Unterschied gegenüber der inneren Weichmachung durch Mischpolymerisation oder Kondensation besteht darin, daß bei Cellulose das gleiche Mikroelement durch Substitution seiner *OH*-Gruppen verändert werden kann, ein ähnlicher Vorgang wäre in der Chlorierung von Polyvinylchlorid zu erblicken. Diese Art der inneren Weichmachung verändert also bei gleichbleibendem Makromolekülgerüst die aktiven Stellen seiner Mikroelemente durch Substitution. Die Fülle der bei Cellulose auf diese Weise möglichen Umsetzungen wird weiter klar, wenn man bedenkt, daß nicht nur die

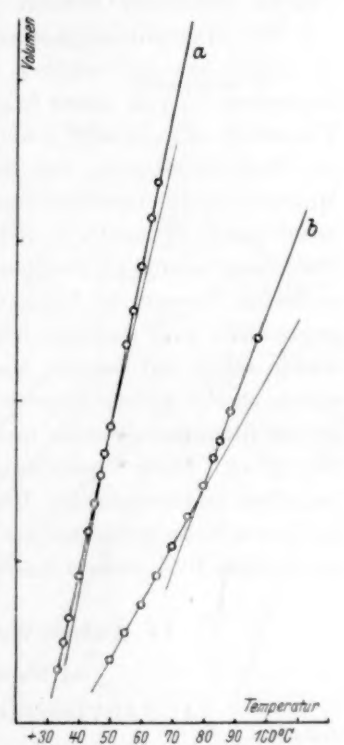


Abb. 4. Innere Weichmachung. Volumenkurve einer Nitrocellulose (*a*), welche denitriert wurde (*b*).

Zahl der umgesetzten *OH*-Gruppen eine Rolle spielt, sondern auch ihre gegenseitige Lage; es wird für die Beweglichkeit des Mikrobausteines von großer Wirkung sein, ob benachbarte oder weiter entfernte *OH*-Gruppen in ihren Kräfteverhältnissen durch chemischen Umbau verändert werden.

Ein Makromolekül wird natürlich die Viscosität einer Lösung in einem Ausmaß erhöhen, das — von Aggregationserscheinungen abgesehen — von seiner Starrheit abhängig ist. Unterschiede in der Viscosität, die bislang schlecht erklärbar blieben, werden vielleicht bei Berücksichtigung der Beweglichkeit des in Lösung befindlichen Makromoleküls ihre Deutung finden. Ansätze in dieser Richtung unternimmt HUGGINS[1]), indem er annimmt, daß die Starrheit des Cellulosemoleküls im Vergleich zur größeren Beweglichkeit des Makromoleküls veresterter Cellulose der Neigung zur Aufknäuelung entgegenwirkt und dadurch höherviscose Lösungen erzeugt. Weiterhin wurde schon seit langem aus Röntgenuntersuchungen gefolgert, daß durch starke Substitution mit NO_2-Gruppen die Glukoseketten ihre gerade Struktur verlieren und in mehr oder weniger gewinkelte Ketten übergehen. Diese Vorstellungen wurden zur Überbrückung der Kluft zwischen mathematischer Beschreibung bestimmter Vorgänge und gefundenen Meßergebnissen entwickelt, sie passen durchaus in das bisher entworfene Bild, dessen Ausbau noch weitere Ergebnisse zeitigen wird.

IV. Äußere Weichmachung von Cellulose.

a) Normale Weichmachung.

1. Äthylcellulose-Trikresylphosphat.

Im Gegensatz zur inneren steht die äußere Weichmachung, sie kann als Zusatz von Lösungsmitteln zum makromolekularen Stoff gekennzeichnet werden. Die Lösungsmittelmoleküle dringen zwischen die Makromoleküle ein, bilden um deren aktivste Stellen Solvathüllen, so daß die Mikrobausteine minder stark gehalten eine größere Beweglichkeit entfalten können, bis schließlich die Kräfte so stark abgesättigt werden, daß jeglicher Zusammenhalt zwischen den Makromolekülen aufhört und damit Lösung eingetreten ist. Der durch Zusatz von Lösungsmitteln hervorgerufenen erhöhten Beweglichkeit der Mikroelemente entspricht die Herabsetzung der Lage der Einfriertemperatur.

[1]) HUGGINS, J. appl. Physics **10** (1939) 700.

Cellulosederivate werden technisch durch Zusatz von hochsiedenden Lösungsmitteln weichgemacht; da dieser Vorgang im Hinblick auf die Beweglichkeit der Mikrobausteine noch nicht geprüft wurde, sollen einige Fälle untersucht werden. Es wurde eine Äthylcellulose in Benzol gelöst und mit 20, 30, 40, 50, 60 und 80 Gew.-% Trikresylphosphat versetzt, die Lösungen wurden zu Filmen ausgegossen und das Benzol durch Abdunsten entfernt. Abb. 5 zeigt die V/T-Kurven, die Einfriertemperatur sinkt vom Wert der einen Komponente zu dem der anderen, das Nebenbild zeigt ihren Gang mit steigendem Gehalt an Trikresylphosphat, er ist keinesfalls linear, wie ein Vergleich mit der gestrichelten Geraden einfacher Additivität ergibt.

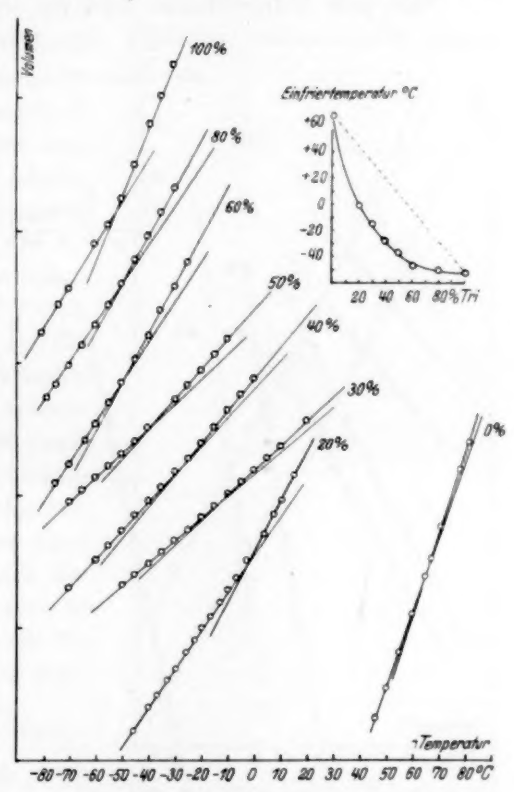


Abb. 5. Äußere Weichmachung. Volumenkurven von Äthylcellulose-Trikresylphosphat-Gemischen. Prozente geben Gehalt an Trikresylphosphat an.

Die Filme der Mischungen bis zu 40% Trikresylphosphatgehalt sind sehr elastisch und besitzen gute Festigkeitseigenschaften. 50 bis 80% Trikresylphosphat machen die Äthylcellulose sehr weich, die Filme werden lappig, sie fließen bei Dehnung mit nur geringer Rückfederungskraft. Immerhin ist es bemerkenswert, daß noch die Mischung mit 80% Trikresylphosphat einen zusammenhängenden Film bildet, Bakeliteharz mit gleichem Weichmachergehalt gibt viscose Lösungen, die bei etwa gleicher Einfriertemperatur (bei 80% Weichmacher überwiegt dessen Einfluß) keinerlei Filmbildungsvermögen aufweisen. Diese

Eigenschaft ist also von der Form und besonders der Länge der Makromoleküle abhängig.

2. Nitrocellulose-Trikresylphosphat.

Fast jede Nitrocellulose wird bei technischer Verwendung mit einem Weichmacher versehen, der neben einer bestimmten Veränderung der mechanischen Eigenschaften auch die Entflammbarkeit herabsetzt und die Stoffe dadurch gebrauchs- und transportfähig macht. Es wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine Nitrocellulose mit steigendem Gehalt an Trikresylphosphat versetzt.

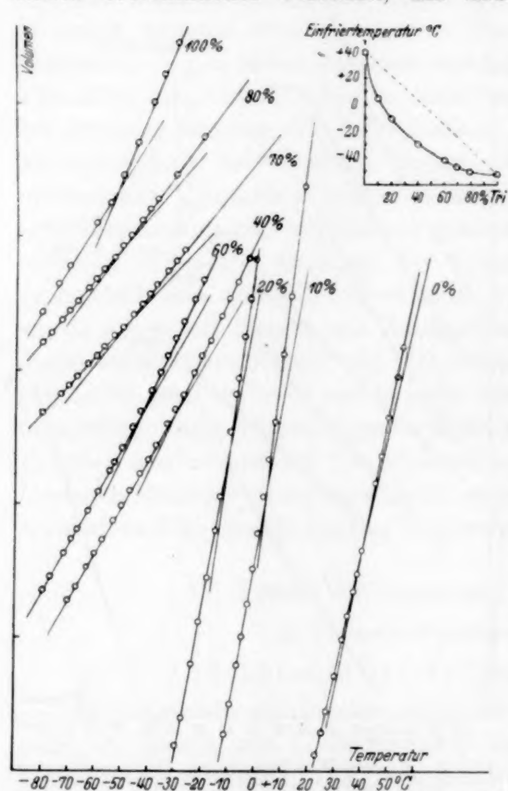


Abb. 6. Äußere Weichmachung. Volumenkurven von Nitrocellulose-Trikresylphosphat-Gemischen. Prozente geben Gehalt an Trikresylphosphat an.

Trikresylphosphat eignet sich für diese Untersuchungen besonders gut, weil es gut lösend wirkt und einen hohen Siedepunkt besitzt, wodurch ein Abdunsten bei Zimmertemperatur nicht merkbar wird. Ein wichtiges Merkmal für die „Güte“ eines Weichmachers, auf das bislang wenig hingewiesen wurde, ist außerdem geringe Kristallisationsfähigkeit, nur dann kann bei Unterkühlung ein Ausfallen der hochpolymeren Komponente vermieden werden. Vermeidung der Kristallisation bei tiefer Temperatur ist natürlich für Einfrieruntersuchungen unumgänglich.

Nitrocellulose wurde in Aceton gelöst und mit 25, 40, 50, 60, 70 und 80 Gew.-% Trikresylphosphat versetzt, die Lösungen zu

Filmen ausgegossen und das Aceton entfernt. Die V/T-Kurven der Präparate sind in Abb. 6 aufgezeichnet, der Gang der Einfriertemperatur bei den verschiedenen Stoffen zeigt das Nebenbild. Wiederum ist ein starkes Abweichen von der einfachen Überlagerung der Eigenschaften festzustellen; die Filme der weichgemachten Nitrocellulose sind sehr fest, beinahe bis zu 60% Trikresylphosphatgehalt, auch die 80% Weichmacher enthaltende Probe bildet zwar weiche, aber noch zusammenhängende Filme.

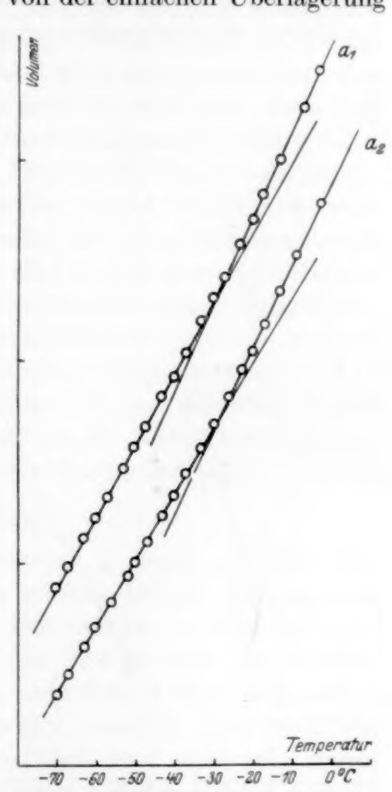


Abb. 7. Überprüfung der Reproduzierbarkeit einer Nitrocellulose mit 40% Trikresylphosphat. Volumenkurve.

Die Prüfung der Reproduzierbarkeit von Makromolekül-Weichmachergemischen wurde an der Probe mit 40% Trikresylphosphat angestellt. In getrenntem Arbeitsgang wurden nach gleicher Methode zwei Filme gleicher Zusammensetzung gegossen, unvollständig entferntes Aceton usw. müßte dann die Reproduzierbarkeit stark beeinträchtigen. Die V/T-Kurven in Abb. 7 beweisen aber, daß die Mischungen gut reproduzierbar sind.

3. Deutung der Ergebnisse.

Bei Viscositätskurven von Zweistoffsystemen wird die einfache Additivität der Eigenschaften kaum angetroffen, während im Gegenteil ein mehr oder minder von der Geraden abweichender Kurvenverlauf stärkste gegenseitige Beeinflussung der Mischungspartner verrät. Die im Gebiet geringerer Viscositätswerte konkav verlaufende Kurve wird durch Rückgang der Molekülassoziation der Flüssigkeitsmischung gedeutet, welche in herabgesetzter innerer Reibung ihren Ausdruck findet.

Der aus den Abb. 5 und 6 sich ergebende stark konkave Verlauf der Mischungskurven läßt sich deuten, wenn man die durch hohe Lage

der Einfriertemperatur sich verratende Steifheit der Kettenglieder des reinen Hochpolymeren berücksichtigt. Das Eindringen einer geringeren Anzahl von Lösungsmittelmolekülen wird ein Abtrennen der Makromoleküle voneinander bewirken, da ein Kettenglied mit dem Nachbarn verhältnismäßig starr gekoppelt ist. Die ersten sich zwischen die Makromoleküle drängenden Lösungsmittelmoleküle werden daher ungleich stärker einwirken als die später folgenden, sie trennen die Makromoleküle voneinander und setzen die Kräfte zwischen ihnen herab; die Mischungen mit geringerem Zusatz an Trikresylphosphat erhöhen demnach die Beweglichkeit der Äthyl- oder Nitrocellulosemoleküle in hohem Maße (starke Herabsetzung der Einfriertemperatur), größerer Zusatz von Trikresylphosphat ist dann in entsprechend geringerem Ausmaß wirksam. Die Aufnahme der Einfriertemperaturkurven von hochpolymeren Stoffen mit Weichmachern lassen also wertvolle Rückschlüsse über die Wirksamkeit des Lösungsmittels zu.



Abb. 8. Quellung von Hydratcellulose. Volumenkurven von gesättigt gequollenen (*a*), wenig gequollenen (*b*) und getrockneten (*c*) Proben.

b) Quellung.

Eines der fesselndsten Probleme der äußeren Weichmachung von Cellulose ist die Quellung. Wohl quellen alle makromolekularen Stoffe, bevor sie in Lösung gehen, Cellulose jedoch hat die Besonderheit, in keinem Lösungsmittel löslich, in Wasser jedoch begrenzt quellbar zu sein. Als Beitrag zur Lösung dieser Fragestellung wurden Einfriertemperaturen gequollener Präparate aufgenommen, es wurde Hydratcellulose getrocknet, wenig und bis zur Sättigung gequollen untersucht, die V/T-Kurve zeigt Abb. 8.

Trockene Hydratcellulose friert bei + 62° C ein, ihre Mikroelemente sind verhältnismäßig gelenkstarr. Quillt Hydratcellulose, dann dringt Wasser zwischen die Makromoleküle ein, kann sich an die nebenvalenzkräftigsten Gruppen anlagern und die zwischenmolekularen Kräfte herabsetzen, wodurch wiederum die Beweglichkeit der Glieder erhöht wird. Das angequollene Präparat weist dementsprechend eine starke Herabsetzung der Einfriertemperatur um 50° C auf. Jetzt liegt offensichtlich die Grenze der festen Wasserbindungsmöglichkeiten nahe, denn das bis zur Sättigung gequollene Präparat läßt keine weitere Herabsetzung der Einfriertemperatur erkennen, der merkwürdig S-förmige Verlauf der V/T-Kurve beweist vielmehr, daß freie Wassermoleküle gewissermaßen als Füllmittel enthalten sind, so daß sie ein Kristallgitter bilden können, welches den anormalen Kurvenverlauf herbeiführt. Wenig Wasser wird also an bestimmten Stellen fest gebunden, weiteres nur als Füllmittel in beschränktem Umfang aufgenommen.

Die Quellung der Cellulose in Wasser ist eine besondere Eigenschaft, deren Auswirkung im Hinblick auf die Kristallisationsfähigkeit in der zweiten Arbeit ausführlicher besprochen wird.

c) Rückblick.

Beim Versuch, das soeben Erfahrene in einen größeren Zusammenhang zu bringen, soll bemerkt werden, daß die Kettenglieder der Cellulose und damit auch die Makromoleküle mit besonders starken Kräften aneinander haften. Die Beweglichkeit der Kettenglieder wird nämlich nicht nur durch mehr oder weniger freie Drehbarkeit um gewisse Bindungen bewirkt, sondern auch von den VAN DER WAALSschen Kräften kontrolliert; sind diese sehr stark, wie bei scharf getrockneter unquellbarer Cellulose, dann können Lösungsmittel den Makromolekülverband nicht mehr sprengen, die Quellung oder Lösung unterbleibt. OH-Gruppen sind außerdem stark polare Gruppen, sie werden daher auf Lösungsmittelmoleküle eine spezifische Wirkung ausüben; die Möglichkeit, Molekülverbindungen herzustellen, die Kristallisation von Cellulosederivaten mit Lösungsmitteln[1]) sind Beispiele für die Neigung, fremde Moleküle zu binden. Die oben aufgezeigte starke Herabsetzung der Einfriertemperatur bei geringem Weichmachergehalt läßt auf Starrheit des Makromoleküls der Cellulose schließen, die andererseits durch die verhältnismäßig hohe Lage der Einfriertemperatur bestätigt wird.

[1]) K. HESS u. a.

Die Nebenvalenzkräfte binden bei der Quellung von Hydratcellulose einen Teil des Wassers sehr fest, so daß es trotz stärkster Unterkühlung infolge von Bindung an die Kettenglieder des Cellulosemakromoleküls nicht kristallisieren kann. Erst nach erfolgter Absättigung dieser Kräfte durch genügend Wasser erlangen die Wassermoleküle die zum Einspringen in ein Gitter nötige Bewegungsfreiheit. Dieser Befund scheint zur Erklärung mancher Quellungserscheinungen wertvoll.

V. Über mechanisch verformte Cellulose.

Die große technische Bedeutung der Kunstfasern hat die Erforschung dieses Gebietes stark angespornt, aber auch in wissenschaftlicher Hinsicht sind die durch mechanische Verformung von Makromolekülen erzielbaren Eigenschaften von größtem Interesse. Die überlegene Festigkeit der Naturfasern über künstliche beruht einmal ohne Zweifel auf dem höheren Grad der Orientierung, welche die Makromoleküle der nativen Fasern besitzen. Eine Angleichung an die bisher auf unerklärliche Weise von den Organismen beim Wachstum erzielten orientierten Celluloseprodukte erschien sehr erstrebenswert und fand im Streckspinnverfahren eine rohe Nachahnmug. Wie erstrebt und erwartet, wiesen die nach dem genannten Verfahren hergestellten Fasern auch eine erhöhte Festigkeit auf. Künstlich orientierte Makromoleküle sollten, wenn ihre Auffassung als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur gerechtfertigt erscheint, aber einen durchaus unstabilen Ordnungszustand ihrer Mikroelemente aufweisen, der — von bei tiefer Temperatur sehr langsam ablaufenden Nachwirkungserscheinungen abgesehen — bei Erhöhung der Temperatur in den Bereich erhöhter Gliederbeweglichkeit einen spontanen Ausgleich verursachen sollte.

Einige handelsübliche Kunstseiden und Zellwollen wurden untersucht, ihre V/T-Kurven zeigen die Abb. 9 bis 13. Auf diesen Bildern sind jeweils zwei Kurven aufgetragen, die gebogenen Kurven mit schwarzen Punkten sind Erhitzungskurven, während die Kreise Abkühlungskurven angehören. Es wird im Verlaufe dieser Arbeit zum ersten Male ein Unterschied zwischen Erhitzungs- und Abkühlungskurven gemacht, und zwar deshalb, weil in dem letzten Fall beide Kurven nicht, wie es sonst bei gleicher Temperaturänderungsgeschwindigkeit festzustellen ist, zusammenfallen. Man nimmt aus Zweckmäßigkeitsgründen zumeist Abkühlungskurven auf, jedoch zeigen Erhitzungskurven das gleiche Bild, wenn, das ist ausschlaggebend, nicht gewaltsam besonders instabile Molekülkonstellationen hervorgerufen wurden.

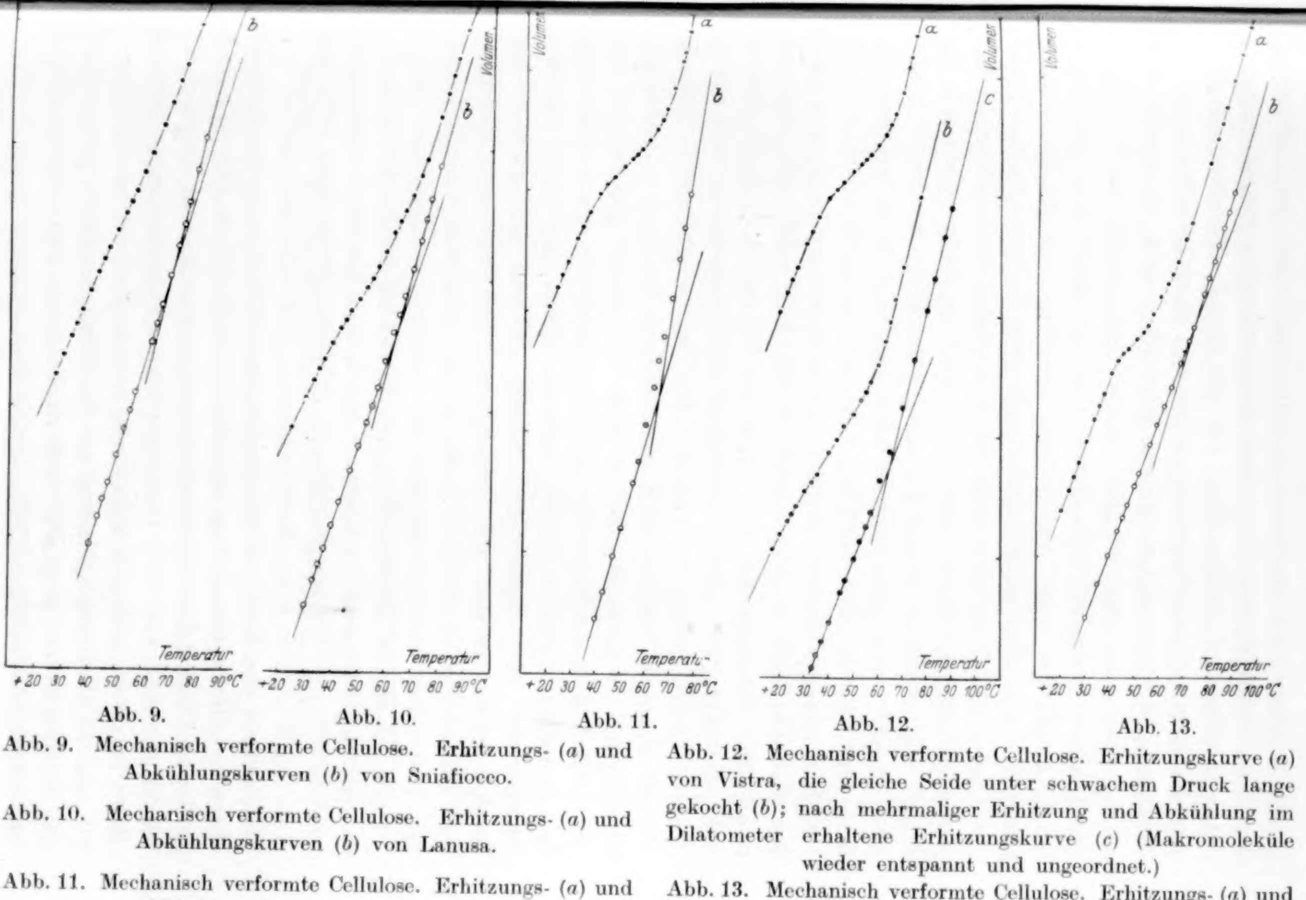


Abb. 9. Abb. 10. Abb. 11. Abb. 12. Abb. 13.

Abb. 9. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (*a*) und Abkühlungskurven (*b*) von Sniafiocco.

Abb. 10. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (*a*) und Abkühlungskurven (*b*) von Lanusa.

Abb. 11. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (*a*) und Abkühlungskurven (*b*) von Vistra.

Abb. 12. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungskurve (*a*) von Vistra, die gleiche Seide unter schwachem Druck lange gekocht (*b*); nach mehrmaliger Erhitzung und Abkühlung im Dilatometer erhaltene Erhitzungskurve (*c*) (Makromoleküle wieder entspannt und ungeordnet.)

Abb. 13. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (*a*) und Abkühlungskurve (*b*) von Cuprama.

Wie ist nun der merkwürdige gebogene Verlauf der Erhitzungskurve zu erklären? Der Vergleich zu anderen bereits genau bekannten makromolekularen Stoffen liegt auf der Hand. Es wurde deshalb eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve von stark gewalztem und gedehntem Polystyrol aufgenommen, sie wird in Abb. 14 gezeigt. Die



Abb. 14. Mechanisch verformtes Polystyrol. Erhitzungs- (*a*) und Abkühlungskurve (*b*).

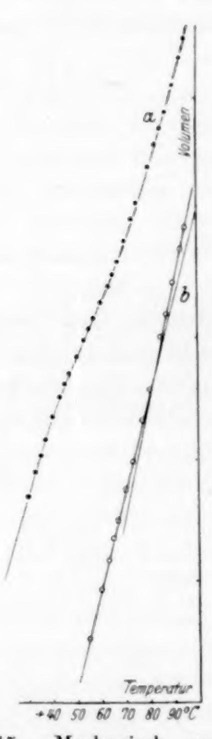


Abb. 15. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (*a*) und Abkühlungskurve (*b*) von Cellophan.

Ähnlichkeit des Kurvenbildes ist klar ersichtlich, es ist auch bei gezogenen Cellulosefilmen, dem sogenannten Cellophan, in Abb. 15 wiederzufinden. Es soll die Deutung der Experimente versucht werden; hierzu kann zuerst auf zwei Tatsachen hingewiesen werden, welche aus dem Vergleich beider Kurvenpaare entnommen werden können:

1. Die Richtungsänderung auf der Erhitzungskurve ereignet sich bei durchweg um etwa 30° tieferen Temperaturen als auf der zugehörigen Abkühlungskurve.

2. Das Volumen nimmt bei Erhitzung der verformten Stoffe in einem bestimmten Bereich bedeutend geringer zu, die Stoffe sintern.

Diese Befunde haben in der mechanischen Bearbeitung ihre Ursachen. Die Ketten der Makromoleküle befinden sich vor der Bearbeitung in einer mehr oder minder ungeordneten thermodynamisch stabilen Anordnung. Walzen oder Streckspinnen bedeutet die Ausübung einer Kraft in einer bestimmten Richtung, wodurch die Makromoleküle erst gestreckt werden und dann allmählich aneinander vorbeigleiten, es tritt plastisches Fließen auf. Die Streckung der Makromoleküle äußert sich als Spannung im Faden oder Film, sie bewirkt ein sofortiges Zurückfedern des betreffenden Stoffes, wenn, dieser Punkt ist zu beachten, die Gliederbeweglichkeit der Mikroelemente frei ist, d. h. oberhalb der Einfriertemperatur. Das ist beim Kautschuk bei Zimmertemperatur der Fall. Bei Cellulose und auch beim Polystyrol handelt es sich aber um Makromoleküle, deren Mikroelemente sehr starr sind, die Einfriertemperatur liegt oberhalb der Zimmertemperatur bei 70° bis 90° C. Der Streckprozeß wird durch große Kräfte unterhalb der Einfriertemperatur vorgenommen, wodurch 1. starke Spannungen und 2. molekulare Spalten erzeugt werden. Die scharf angespannt eingefrorenen Kettenglieder beginnen deshalb bei Erwärmung bereits bei tieferen Temperaturen in ihre Gleichgewichtslage zurückzufedern. Die der thermodynamisch äußerst instabilen Anordnung entsprechenden großen Kräfte ermöglichen also die Überwindung der bei tieferer Temperatur noch vorhandenen stärkeren „Steifheit" der Kettenglieder. Die Bearbeitung bei tieferen Temperaturen verursacht infolge dieser Steifheit außerdem das Auftreten molekularer Spalten, da das gewaltsame Aufreißen der „fixierten" Struktur Lücken im Gefüge hinterläßt, die sich bei höherer Temperatur und Druck bei frei werdender Gliederbeweglichkeit zu schließen beginnen, wodurch ein Zusammensintern des Stoffes eintritt.

Erhitzt man die oben genannten Stoffe zum zweiten Male, dann wird eine normale, der Abkühlungskurve gleichende Kurve aufgefunden, in Abb. 12, Kurve *c*, ein bündiger Beweis, daß der normale Verlauf der ersten Erhitzungskurve durch die technische Bearbeitung hervorgerufen wurde.

Mißt man die Doppelbrechung bei der Erhitzung der verformten Folien oder Fäden, dann tritt eine erstmalige starke Abnahme bei der Temperatur auf, welche einen Spannungsausgleich ermöglicht, der gleichzeitig mit einem starken Schrumpfen des Gefüges verknüpft ist.

Nach dem Sintern des Stoffes stellt sich mit dem durch freigewordene Gliederbeweglichkeit verursachten starken Anwachsen des Volumens das endgültige Verschwinden der Doppelbrechung ein. Vielleicht ist eine Deutung angebracht, welche unter Annahme von Spannungs- und Orientierungsdoppelbrechung das Aufhören der ersteren bei tieferen Temperaturen und der letzteren bei höheren Temperaturen, bei welchen die Kettenglieder wieder ungeordnet liegen, annimmt.

Das sogenannte „Eingehen“ von Textilien aus künstlichen Fasern beim Kochen scheint in den oben geschilderten Vorgängen eine Ursache zu finden, denn Kochen bedeutet — von Quellungsvorgängen abgesehen — letzten Endes eine Erhöhung der Temperatur, wodurch infolge Überschreitung der Einfriertemperatur die im Streckspinnverfahren erzwungene Orientierung der Kettenglieder unter Schrumpfung des Stoffes teilweise rückgängig gemacht wird. Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Behauptung liefert die in Abb. 12 aufgetragene Erhitzungskurve *b*. Diese Faser wurde längere Zeit unter schwachem Druck gekocht, wodurch die Sinterungserscheinungen bedeutend schwächer in Angleichung an die normale Kurve zur Auswirkung kommen. Eine Verbesserung der Fasereigenschaften in dieser Richtung erscheint sehr aussichtsreich, Versuche darüber sind im Gange.

VI. Über Kristall und Schmelze in Cellulose.

Die Behandlung des Celluloseproblems wäre nicht vollständig, wenn die Kristallisation unberücksichtigt bliebe. Die Herausnahme der Cellulose und ihrer Derivate aus dem allgemeinen Rahmen der makromolekularen Stoffe wurde besonders durch das Auffinden von Röntgendiagrammen hervorgerufen, welche auf kristallähnliche Orientierung der Bausteine hinwiesen. Die mechanische und chemische Umsetzung zerstört oftmals die Kristallstruktur nicht, wodurch die Annahme eines submikroskopisch kristallinen Baulementes, der sogenannten „Micelle“ günstig erschien (Nägeli u. a.). Die Kristallisation von Flüssigkeiten mit fixierter Struktur soll in der folgenden Arbeit genauer erörtert werden, weshalb jetzt nur kurz auf dieses Thema eingegangen wird.

Es wurde eine Nitrocellulose durch Nitrierung von Baumwolle hergestellt, äußerlich blieben die Fasern erhalten, das Röntgendiagramm zeigte jedoch, daß die Nitrierung die Kristalle zerstört hatte, wie die amorphen Halos des Bildes bewiesen. Diese Wirkung

war zu erwarten, da die Faser nicht eingespannt nitriert wurde. Ein Teil der nitrierten Fasern wurde in Aceton gelöst, zu einem Film ausgegossen, und das Aceton entfernt. Die V/T-Kurven beider Präparate sind in Abb. 16 aufgetragen, die Kurve *a* bezieht sich auf die Faser, die Kurve *b* auf den Film. Die Einfriertemperatur ist bei beiden Proben vorhanden und völlig gleich, ein zu erwartender Befund, da in beiden Fällen ungeordnete Cellulose-Makromoleküle einmal in Film-, das andere Mal in Faserform vorkommen.

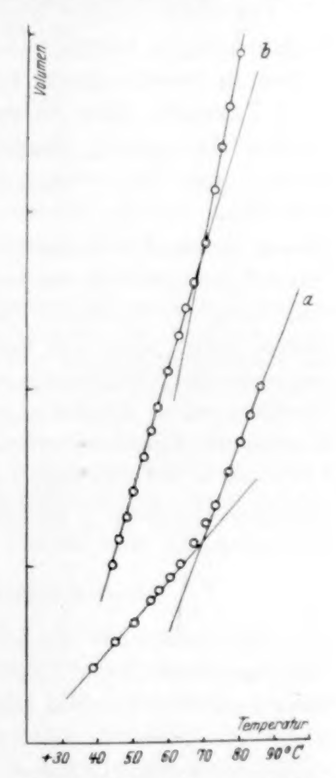


Abb. 16. Nitrierte Baumwolle bei Erhalt der Faserstruktur (*a*) und nach Auflösung zum Film ausgegossen (*b*). Volumenkurven.

Zur weiteren Klärung des Kristallisationsproblems bei Cellulose diene der Hinweis, daß die Hydratcellulose in Abb. 1 auf dem Röntgenbild klar das Vorliegen einer kristallinen Phase erkennen ließ. Der Versuch einer Beschreibung soll nur kurz angedeutet werden: Native Cellulose wird von den Organismen mehr oder weniger kristallisiert aufgespeichert. Der Schmelzpunkt dieser Cellulose liegt verhältnismäßig hoch[1]). Mechanische oder chemische Eingriffe werden je nach der Stärke der Einwirkung die Kristalle mehr oder weniger zerstören, die Makromoleküle werden frei, es entsteht die Flüssigkeit mit fixierter Struktur. In diesem Zusammenhange sei auf die mechanische Bearbeitung der Cellulosefasern zur Papierherstellung verwiesen. Wird Papier quetschend mit stumpfen Messern vermahlen, dann quillt es in starkem Maße auf und verschleimt, das Produkt wird „schmierig" genannt, totgemahlene Produkte verhornen schließlich, während das mit scharfen Messern bearbeitete Material „rösch" bleibt. Die Kristalle der Cellulose werden also, die Deutung erscheint zwanglos, mechanisch zerquetscht, und die aus dem Kristallverband befreiten

[1]) Nähere Angaben in der folgenden Arbeit.

Makromoleküle können durch Solvathüllenbildung stark quellen, während die stärkeren Kohäsionskräfte des Kristallgitters ein Eindringen von fremden Molekülen bei Cellulose sehr erschweren, wenn nicht verhindern.

Die schon vorher angedeutete starke Kohäsion der Cellulosemakromoleküle bringt weitere Aufschlüsse über die Zerteilung derselben in verschiedenen Lösungsmitteln, wenn die Gedanken von P. A. Thiessen über Kristall und Schmelze bei makromolekularen Stoffen Anwendung finden[1]). Auch in den Cellulosestoffen sind Kristall und Schmelze nebeneinander existent. Die größtmöglich kristalline native Cellulose verliert nun Anteile ihrer kristallinen Phase durch die Einwirkung der mechanischen Bearbeitung oder durch Lösungsmittel, die je nach der Stärke ihres Wirkens eine völlige Auflösung der Kristalle, einen Kristallbrei oder ähnliche Zwischenstufen hervorrufen, die auch sekundär infolge Rekristallisation bei mechanischer Verformung wieder durchlaufen werden können[1]). Als Micellen wären dann die Reste nicht aufgelöster oder regenerierter kristalliner Phase aufzufassen. Die unterschiedliche Viscosität der Cellulose in verschiedenartigen Lösungsmitteln findet durch die Annahme variierender Zusammensetzung von Kristall und Schmelze im Lösungsmittel eine weitere Klärung.

VII. Schluß.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich hauptsächlich mit den „flüssigkeitsähnlichen oder amorphen" Anteilen der Cellulose und ihrer Derivate, während in einer folgenden der kristalline Anteil einer genaueren Betrachtung unterzogen werden soll. Die Versuche lassen erkennen, warum Cellulose meistens von anderen makromolekularen Stoffen getrennt behandelt wird, zahlreiche durch die chemische Aktivität ihrer Mikroelemente verursachte Besonderheiten waren hierfür ausschlaggebend, doch läßt sich auch Cellulose im Rahmen der Flüssigkeiten mit fixierter Struktur betrachten, welcher die Eigenarten verhältnismäßig mühelos zu deuten gestattet.

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise.

[1]) P. A. Thiessen, loc. cit.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. November 1940.

Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische[1].

Erwiderung auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Herrn Hermann Frahm.

Von

Karl Fredenhagen.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 40.)

Die Ausführungen des Herrn Frahm in der vorstehenden Arbeit beruhen auf einer Reihe von Überlegungsfehlern. Unter Verweisung auf Arbeiten von Wo. Ostwald, W. Haller, E. A. Guggenheim, R. H. Fowler und eigene Ausführungen wird kurz dargelegt, daß sowohl die Thermodynamik wie die Kinetik erwarten lassen, daß die Dampfdruckkurven binärer Systeme von den Molvolumina der flüssigen Stoffe abhängen. Es wird zugleich darauf hingewiesen, daß dieser Volumeneinfluß nur in Ausnahmefällen ungestört zur Geltung kommen kann, weil die Bedingungen, daß die Moleküle der beiden miteinander vermischten Stoffe unter sich und gegeneinander gleiche Kräfte ausüben, nur in Ausnahmefällen mit der Bedingung vereinbar sein dürften, daß sie merklich verschiedene Molvolumina besitzen. Experimentelle Ergebnisse, besonders die Arbeiten von K. H. Meyer, bestätigen dies Ergebnis.

I. Die Ausführungen von Herrn Frahm.

H. Frahm sucht in der vorstehenden Arbeit von neuem den Nachweis zu führen, daß die gegenseitige Verdünnung den Dampfdruck der Komponenten nicht beeinflusse. Er behauptet: „Allein durch die gegenseitige Verdünnung wird keine Dampfdruckerniedrigung hervorgerufen, erst die Mischung der Komponenten, der Energieaustausch durch Stoßwechselwirkung zwischen lösenden und gelösten Molekülen bedingt, wie in meiner früheren Arbeit[2] ausgeführt wurde, die Dampfdruckerniedrigung.“

Diese Ausführungen beruhen auf einer Verkennung sowohl der theoretischen Zusammenhänge wie der experimentellen Erfahrung. In jedem Lehrbuch der Thermodynamik wird eingehend dargelegt, daß eine Vermischung ohne Entropieänderung, d. h. ohne Änderung der Dampfdrucke der Komponenten erfolgen kann, und daß dies

---

[1]) Frühere diesbezügliche eigene Arbeiten siehe K. Fredenhagen und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 51 I; **43** (1939) 439 II; **46** (1940) 313 III; **47** (1940) 291 IV. [2]) H. Frahm, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 399.

stets dann der Fall ist, wenn die Vermischung ohne Änderung der von den einzelnen Komponenten eingenommenen Volumina, d. h. ohne gegenseitige Verdünnung, erfolgt. Auf der anderen Seite aber wird bewiesen, daß eine gegenseitige Verdünnung, d. h. eine Vermischung mit Änderungen der Volumkonzentrationen, stets mit einer dem Verdünnungsverhältnis entsprechenden Dampfdruckverminderung der Komponenten verbunden ist. Da ein Energieaustausch durch Stoßwechselwirkung zwischen den Komponenten aber in jedem Falle stattfindet, gleichgültig, ob der Vermischungsvorgang mit oder ohne Änderung der Volumenkonzentrationen erfolgt, so ist hiermit auch eindeutig bewiesen, daß die Dampfdruckerniedrigungen ihre Ursache allein in den Verdünnungen haben. Hierbei ist vorausgesetzt, daß bei der Vermischung keine Wärmetönungen auftreten, da sonst die durch diese bedingten Dampfdruckverminderungen zusätzlich berücksichtigt werden müssen. In meiner Arbeit III habe ich diese Fragen auf den Seiten 314 bis 322 eingehend erörtert.

Kinetische Überlegungen führen zu dem gleichen Ergebnis.

Da sich Herr Frahm auf die „Kinetische Theorie der Wärme" von K. F. Herzfeld [1]) bezieht, sei der zur Ableitung des Raoultschen Gesetzes führende Gedankengang kurz wiedergegeben. Vorbedingung für die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes ist die Erfüllung der beiden folgenden Voraussetzungen:

1. Die Moleküle A und B müssen unter sich und gegeneinander die gleichen Kräfte ausüben, so daß bei der Vermischung keine Änderungen der energetischen Verhältnisse eintreten, denen das einzelne Molekül unterliegt.

2. Die Moleküle A und B müssen ihre Plätze zu gleichberechtigten Anordnungen tauschen können, d. h. die einzelnen Moleküle müssen in alle Teile des makroskopischen Raumes gleich oft hineinkommen, ohne sich gegenseitig zu stören.

Wenn man zwei Stoffe A und B, welche diesen Voraussetzungen genügen, bei gegebenem äußerem Druck miteinander vermischt, so wird die Zahl der den Molekülen A zur Verfügung stehenden Plätze infolge der eintretenden Verdünnung von n_1 auf $n_1 + n_2$ vermehrt. Dieser Verdünnung, d. h. der Vergrößerung des einem Mol A zur Verfügung stehenden Raumes im Verhältnis $n_1 + n_2/n_1$, entspricht eine Erniedrigung des Dampfdruckes im Verhältnis $n_1/n_1 + n_2$, d. h. das

[1]) K. F. Herzfeld, „Kinetische Theorie der Wärme" Band III, 2 von Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Braunschweig 1925.

Raoultsche Gesetz. Die mikroskopischen Volumina, die den Molekülen in Wirklichkeit zur Verfügung stehen, sind hierbei den makroskopischen Volumina proportional.

Auf die Folgerungen, die sich ergeben, wenn die Voraussetzungen 1 und 2 nicht erfüllt sind, werde ich später zurückkommen. Hier sei zunächst festgestellt, daß auch die Kinetik die bei der Vermischung indifferenter Stoffe eintretenden Dampfdruckerniedrigungen auf gegenseitige Verdünnung zurückführt.

Da Herr Frahm diesen Sachverhalt bestreitet, muß er die Dampfdruckerniedrigungen auf einem anderen Wege erklären, und um vollständig zu sein, will ich auf diesen Gedankengang eingehen. Im Gegensatz zu den Ausführungen seiner ersten Arbeit gibt H. Frahm jetzt zu, daß die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro cm³ durch die Verdünnung geringer wird. Er betont sogar, daß infolge der Vermischung „*das einem Molekül zur Verfügung stehende Volumen entsprechend vergrößert wird*“, und behauptet dann weiter, und hier beginnt sein neuer Gedankengang, daß mit dieser *Vergrößerung des Gesamtvolumens eine im gleichen Verhältnis stehende Zunahme der potentiellen Energie*, d. h. *eine Abnahme der Verdampfungsarbeit*, verbunden sei, und daß die Dampfdruckerniedrigungen erst eine Folge der hierdurch bewirkten Veränderungen der Verdampfungswärmen seien.

Wenn Herr Frahm mit diesen Ausführungen die zwischen den Molekülen vorhandenen Kräfte als potentielle Schwingungsenergie zu deuten sucht, so will ich hierauf nicht weiter eingehen, sondern nur aussprechen, daß ein solcher Versuch nach meiner Ansicht kaum zu einer Vertiefung unserer Kenntnisse über die zwischenmolekularen Kräfte flüssiger Stoffe führen dürfte. Wir müssen jedoch auf die Folgerungen eingehen, welche sich ergeben, wenn man mit Herrn Frahm die Dampfdruckerniedrigungen auf Änderungen der Verdampfungswärmen zurückzuführen versucht. Ich hebe folgende Punkte hervor:

1. Einer Abnahme der Verdampfungswärmen entspricht nicht, wie Herr Frahm ausführt, eine Abnahme, sondern im Gegenteil eine Vergrößerung der Dampfdrucke.

2. Die thermodynamische sowie die kinetische Theorie der binären Gemische zeigen im Gegensatz zu den Frahmschen Anschauungen, daß das Raoultsche Gesetz nur gelten kann, wenn die Verdampfungswärmen bei der Vermischung nicht verändert werden.

Veränderungen der Verdampfungswärmen werden aber um so weniger erfolgen, je mehr die miteinander vermischten Stoffe einander chemisch und physikalisch ähnlich sind (optische Isomere). Das RAOULTsche Gesetz ist daher bei derartigen Gemischen erfahrungsgemäß am besten erfüllt[1]).

3. Die Berechnung der Dampfdruckerniedrigungen aus den Siedepunktserhöhungen nach den VAN 'T HOFFschen Formel hat zur Voraussetzung, daß die Verdampfungswärme des Lösungsmittels in der Lösung unverändert ist.

4. Bei idealen Gasen und ihren Mischungen sind zwischenmolekulare Kräfte, potentielle Energien oder Verdampfungswärmen überhaupt nicht vorhanden, trotzdem aber liefern gerade sie das Schulbeispiel für eine ideale Erfüllung des RAOULTschen Gesetzes.

Da Herr FRAHM überdies auch gar keinen Versuch macht, nachzuweisen oder zu begründen, daß die Verdampfungswärmen tatsächlich verändert werden, können wir wohl feststellen, daß sein ganzer Gedankengang auf Überlegungsfehlern beruht.

Herr FRAHM sucht weiter zu beweisen, daß bei der Vermischung flüssiger Stoffe die von ihnen eingenommenen Molvolumina keinen Einfluß auf die Größe der Dampfdruckerniedrigungen haben können. Er verweist darauf, daß bei den Lösungen der aliphatischen Alkohole in Wasser im Gebiet hinreichender Verdünnung die gleichen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen resultieren, obwohl die Molvolumina dieser Alkohole recht verschieden sind. Dieses Ergebnis würde aber nur beweisend sein, wenn bei der Lösung der Alkohole in Wasser weder Volumen- noch Energieänderungen eintreten würden. Da aber gerade bei den Lösungen der Alkohole in Wasser beträchtliche Volumen- und Energieänderungen auftreten, so sind die von Herrn FRAHM herangezogenen Beispiele in keiner Weise beweisend, worauf wir nochmals zurückkommen müssen.

II. Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina auf die Dampfdruckkurven.

Ich bedaure, daß ich auf die Ausführungen von Herrn FRAHM eingehen mußte, aber aus Gründen, auf die ich hier nicht weiter eingehen kann, blieb mir nichts anderes übrig. Damit aber die Diskussion nicht rein negativ bleibt, möchte ich meinerseits kurz darlegen, was wir bis heute über den Einfluß der Verschiedenheit der

[1]) J. TIMMERMANS, Les solutions concentrées. Paris 1936.

Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven binärer Systeme aussagen können. Wegen weiterer Einzelheiten und näherer Begründungen verweise ich auf die Arbeiten von Wo. OSTWALD[1]), W. HALLER[2]), E. A. GUGGENHEIM[3]), R. H. FOWLER und G. S. RUSHBROOKE[4]), K. H. MEYER[5]) sowie auf meine eigenen Ausführungen.

Damit ein Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina auf den Verlauf der Dampfdruckkurven ungestört zur Geltung kommen kann, muß vorausgesetzt werden, daß bei der Vermischung weder Volumen- noch Energieänderungen stattfinden, da sich sonst die hierdurch bedingten Einflüsse überlagern.

Sowohl bei thermodynamischer wie bei kinetischer Behandlungsweise kann man völlig eindeutige Ergebnisse nur für Gemische idealer Gase ableiten. Bei anderen Systemen muß man den Anschluß an das Verhalten der Gasmischungen zu gewinnen suchen. Thermodynamisch gewinnt man diesen Anschluß durch den PLANCKschen Idealprozeß, der Verwandlung der flüssigen Systeme in ideale Gasphasen unter der Voraussetzung, daß die in den flüssigen Lösungen vorhandenen Molarten und Molzahlen unverändert erhalten bleiben.

Wenn man den PLANCKschen Idealprozeß auf flüssige Mischungen von Stoffen mit gleichen Molvolumina anwendet, so gelangt man für diese zur Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes. Anders aber ist es bei der Anwendung auf flüssige Stoffe mit verschiedenen Molvolumina. Man übersieht dies am besten, wenn man die Stoffe vor der Vermischung unter Beibehaltung der von ihnen eingenommenen Volumina in ideale Gasphasen verwandelt und dann die entstandenen Gase miteinander vermischt. Alsdann enthalten gleiche Volumina der miteinander zur Vermischung gelangenden Gase nicht mehr gleiche Molzahlen, sondern die in der Volumeinheit vorhandenen Molzahlen stehen zueinander im umgekehrten Verhältnis wie die Molvolumina der flüssigen Stoffe. Da die Entropieänderungen idealer Gase nur vom Anfangs- und Endvolumen abhängen, erhält man demnach für die Dampfdruckerniedrigungen die folgenden Gleichungen[6]):

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2 v_B^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0}, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{n_1 v_A^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0}.$$

[1]) Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. **46** (1928) 259. [2]) W. HALLER, Kolloid-Z. **56** (1931) 257; **78** (1937) 341. [3]) E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 151. [4]) R. H. FOWLER und G. C. RUSHBROOKE, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1272. [5]) K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 383. [6]) K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 30.

Hierin bedeuten v_A^0 und v_B^0 die Molvolumina der reinen Stoffe, von denen voraussetzungsgemäß angenommen wird, daß sie in der Lösung unverändert erhalten bleiben.

Für den Fall gleicher Molvolumina sind diese Gleichungen identisch mit dem Raoultschen Gesetz. Abb. 1 gibt die nach diesen Gleichungen berechneten Dampfdruckkurven der Stoffe A und B, wobei p_A^0 und p_B^0 gleich 1 gesetzt sind. Außer den Raoultschen Geraden, die sich für $v_A^0 = v_B^0$ ergeben, sind die Dampfdruckkurven eingezeichnet, die sich ergeben, wenn $v_A^0 = 4\,v_B^0$.

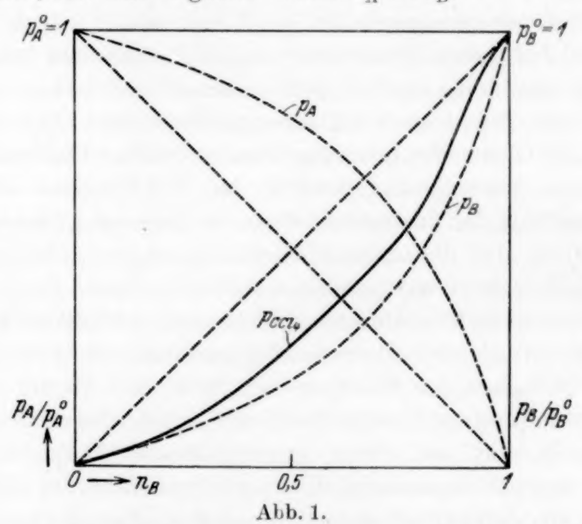


Abb. 1.

---- Dampfdruckkurven p_A und p_B berechnet für $v_A^0 = v_B^0$.
—— Dampfdruckkurve des CCl_4 in dem System Thapsiasäure-dioleylester—Tetrachlorkohlenstoff.

Bei kinetischer Betrachtungsweise muß man außer der allgemeinen Bedingung, daß die Moleküle unter sich und gegeneinander die gleichen Kräfte ausüben, als Grundlage für die Ableitung des Raoultschen Gesetzes die Voraussetzung machen, daß die Moleküle A und B ihre Plätze zu gleichberechtigten Anordnungen vertauschen können. Diese Voraussetzung ist in den beiden folgenden Fällen erfüllt:

1. bei Gemischen idealer Gase, bei denen die Volumina der Moleküle gegenüber dem Gesamtvolumen vernachlässigt werden können, und

2. kondensierten Systemen, sofern die Moleküle Kugelgestalt und gleiche Molvolumina haben.

Bei flüssigen Stoffen mit ungleichen Molvolumina ist die Bedingung der Vertauschbarkeit der Moleküle nicht mehr erfüllt, und zwar um so weniger, je mehr die Moleküle in Raumerfüllung und räumlicher Gestalt voneinander abweichen.

Die kinetische Behandlung führt also ebenso wie die thermodynamische zu dem Ergebnis, daß ein Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina unbedingt zu erwarten ist. Bei dem Versuch der quantitativen Auswertung stößt man jedoch auf Schwierigkeiten, die in den folgenden Momenten liegen[1]):

1. Wegen des Verhältnisses der wahren Raumerfüllung der Moleküle zum Gesamtvolumen ist es nicht ohne weiteres möglich anzugeben, um welchen Faktor die gegenseitige Vertauschbarkeit verändert ist.

2. Diese Frage ist aber noch schwieriger zu beantworten, weil hierbei nicht nur die Raumerfüllung der Moleküle, sondern ebenso ihre räumliche Gestalt, ihre Konfiguration, berücksichtigt werden muß.

3. Das Molvolumen eines flüssigen Stoffes ist nur unter der Voraussetzung definiert, daß seine Moleküle allseitig von Molekülen gleicher Art umgeben sind, und es fragt sich, wie weit das hierdurch bedingte Molvolumen in Mischungen mit anderen Molekülarten erhalten bleibt.

4. Außerdem aber kommt noch hinzu, daß es fraglich ist, ob die Grundvoraussetzung, unter der allein der Einfluß der Molvolumina ungestört zur Geltung kommen kann, daß nämlich die Moleküle A und B unter sich und gegeneinander die gleichen Kräfte ausüben, überhaupt streng erfüllt sein kann, wenn die Moleküle verschiedene Molvolumina besitzen.

Man könnte nun daran denken, diese Fragen einfach dadurch zu beantworten, daß man Beispiele aus der Erfahrung heranzieht. Hier zeigt sich zunächst, daß es auch unter den chemisch indifferenten Stoffen kaum Stoffpaare gibt, bei deren Vermischung keine Wärmetönungen auftreten. Die durch die Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte bedingten Dampfdruckänderungen sind aber, wie ich verschiedentlich hervorgehoben habe[2]), so erheblich, daß sie die durch den Volumeneinfluß bedingten Wirkungen leicht kompensieren oder sogar übertreffen können. E. A. Guggenheim[3]), der die Frage des

[1]) Siehe hierzu auch K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. [2]) K. Fredenhagen, Aufbau einer Theorie der Lösungen III, S. 346. [3]) E. A. Guggenheim, loc. cit.

Einflusses der Molvolumina eingehend untersucht hat, kommt zu dem Ergebnis, daß das vorliegende experimentelle Material zu einer Entscheidung nicht ausreichend ist, und daß es erwünscht sei, Gemische mit stark voneinander abweichenden Molvolumina zu untersuchen.

Ich meinerseits habe darauf hingewiesen, daß bei chemisch ähnlichen Stoffen größere Molvolumina in der Regel mit kleineren zwischenmolekularen Kräften verbunden sind, und daß hierdurch der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina weitgehend kompensiert werden kann.

Dies könnte z. B. der Fall sein in den Fällen, in denen bei der Vermischung chemisch indifferenter Stoffe von verschiedenen Molvolumina die Mischungswärmen im mittleren Mischungsbereich durch Null gehen und teils positiv, teils negativ sind. Negative Wärmetönungen würden in dem Gebiet auftreten, in dem der Stoff mit dem kleineren Molvolumen überwiegt und umgekehrt. Das vorliegende experimentelle Material ist leider zu lückenhaft und ungenau, als daß man aus ihm berechtigte Schlüsse ziehen könnte.

Im Laufe der letzten Jahre hat K. H. Meyer[1]) eingehende experimentelle Untersuchungen ausgeführt und Beispiele gefunden, in denen der Volumeneinfluß merklich zur Geltung zu kommen scheint. Ich erwähne besonders die Dampfdruckkurve des Tetrachlorkohlenstoffes in dem System Thapsiasäuredioleylester—Tetrachlorkohlenstoff, die in Abb. 1 ausgezogen eingezeichnet ist. Man sieht, daß diese Kurve im wesentlichen einer Dampfdruckkurve entspricht, welche resultieren würde, wenn das Molvolumen des Esters das etwa 3·5fache des Molvolumens des Tetrachlorkohlenstoffes betragen und der Volumeneinfluß völlig ungestört zur Geltung kommen würde.

Da nun aber das Molvolumen des Esters, der nach den Angaben von K. H. Meyer[2]) bei einem Molekulargewicht von 786·78 eine Dichte von 0·8676 hat, etwa das 10fache des Molvolumens von Tetrachlorkohlenstoff beträgt, liegt hier keineswegs eine quantitative Übereinstimmung vor, sondern der Volumeneinfluß müßte erheblich größer sein. Obwohl K. H. Meyer dieses System als athermisch bezeichnet, ist hier vielleicht doch noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der Mischung geringe negative Wärmetönungen auftreten, welche nicht unberücksichtigt bleiben dürften.

[1]) K. H. Meyer, loc. cit. [2]) K. H. Meyer und M. Lühdemann, Helv. chim. Acta **18** (1935) 307.

Die im Gebiet geringer Konzentration des Esters beobachtete Annäherung an das RAOULTsche Gesetz könnte dadurch bedingt sein, daß dem Ester in diesem Gebiet ein kleineres Molvolumen als im reinen Zustand zukommt. Vielleicht aber handelt es sich auch um Meßfehler, da sonst negative Mischungswärmen auftreten müßten, während, wie schon erwähnt, der Vermischungsvorgang ohne Wärmetönung verlaufen soll.

Ein mit genügender Sorgfalt untersuchtes System von Stoffen mit sehr verschiedenen Molvolumina, in dem die Dampfdruckkurven beider Komponenten gemessen wurden, liegt bis heute nicht vor. Daß man bei flüssigen Systemen mit einem Einfluß der verschiedenen Molvolumina rechnen muß, ist aber unzweifelhaft. Fälle, in denen der Volumeneinfluß ungestört zur Geltung kommt, werden jedoch außerordentlich selten sein. Im allgemeinen wird man damit rechnen müssen, daß sich Einflüsse überlagern, die durch chemische Affinitäten und zwischenmolekulare Kräfte bedingt sind. Bei dem von K. H. MEYER in der gleichen Arbeit untersuchten System Toluol—Kautschuk bin ich z. B. der Ansicht, daß man hier zur Erklärung nicht ohne Heranziehung von chemischen Anlagerungskräften auskommen dürfte.

Schluß.

Wir sehen also, daß sowohl die Thermodynamik wie die Kinetik zu dem Ergebnis führen, daß Volumeneinflüsse zu erwarten sind, und daß hierfür auch in der Erfahrung Bestätigungen vorliegen. Es muß freilich berücksichtigt werden, daß dieser Einfluß nur bei solchen Systemen ungestört zur Geltung kommen kann, welche der Bedingung der Volumen- und Energieadditivität streng genügen. Bei indifferenten Stoffpaaren mit gleichen zwischenmolekularen Kräften wird die freie Energie des Stoffes mit dem kleineren Molvolumen stärker, die des anderen aber weniger erniedrigt als dem Molenbruch entspricht. Die Dampfdruckkurve des Stoffes mit dem kleineren Molvolumen muß deshalb unterhalb, die des anderen dagegen oberhalb der RAOULTschen Geraden liegen.

Greifswald, den 20. Dezember 1940.

Über sterische Hinderung[1]).

Von

Ilse Lore Gauditz.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 41.)

Messungen der Halbacetalbildung in Heptanlösungen lassen, bei starker Variation der Alkohole, den Einfluß der Molekülgestalt erkennen.

I.

Die sterische Hinderung[2]) ist in der organischen Chemie[3]) seit langem praktisch ein bekannter Begriff. Die Versuche, die sterische Hinderung mit den sie bedingenden Eigentümlichkeiten der Molekülgestalt in Verbindung zu bringen und eine Maßzahl für sie zu finden, haben jedoch — trotz der Bedeutung dieser Erscheinung für die Chemie — noch keineswegs zu endgültigen Ergebnissen geführt. Um solche zu erhalten, sind eine Reihe von Reaktionen untersucht worden[2]), von denen hier vor allem die Untersuchungen an den Alkoholen erörtert werden sollen.

Speziell von Herold und Wolf[4]) wurde am Beispiel der Alkohole versucht, Aufklärung über den Zusammenhang zwischen sterischer Hinderung und Molekülgestalt zu erhalten, und zwar durch Messung der Halbacetalbildung in der Annahme, daß in ihr, dargestellt durch das Schema

$$R_1 \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + R_2 \cdot OH \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{matrix}$$

[1]) Hallenser Diplom-Arbeit. [2]) Siehe W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Band 2 (Leipzig 1935), S. 222ff. Eine Aufspaltung dieses Begriffes in die Untergruppen der sterischen Abschirmung und der sterischen Hinderung im engeren Sinn, auf die in Teil IV zurückgegriffen werden wird, geben K. L. Wolf, W. Herold und O. Fuchs, siehe Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6 I B (Leipzig 1935), S. 430ff. [3]) Daß man den Begriff der sterischen Hinderung vorwiegend in der organischen Chemie diskutiert, hat seinen Grund darin, daß hier durch die vielen Variationsmöglichkeiten bei ein und demselben Typus einer Verbindung die feineren Mittel zur Abstufung der Molekülgestalt gegeben sind. [4]) W. Herold und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 194ff.

eine einfache bimolekulare Reaktion vorläge. Sie fanden dabei die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen der Molekülgestalt und der Lage des Gleichgewichtes.

Tabelle 1[1]). Lage des Gleichgewichtes.
(Aldehydanfangskonzentration 0·1618 Mol/l.)

	Acetaldehyd		Propionaldehyd		Butyraldehyd		*i*-Butyraldehyd	
	% Aldehyd im Gleichgewicht	% Halbacetal im Gleichgewicht	% Aldehyd im Gleichgewicht	% Halbacetal im Gleichgewicht	% Aldehyd im Gleichgewicht	% Halbacetal im Gleichgewicht	% Aldehyd im Gleichgewicht	% Halbacetal im Gleichgewicht
Wasser	34	66	41	59	45	55	52	58
Methanol	3·5	96·5	5·0	95	5·2	94·8	10·4	89·6
Äthanol	8·6	91·4	10·8	89·2	13·0	87	18·6	81·4
Propanol	8·5	91·5	12·4	87·6	14·8	85·2	19·3	80·7
Butanol	9·0	91	12·7	87·3	14·8	85·2	19·2	80·8
i-Propanol	28·5	71·5	42	58	42	58	58	42
t-Butanol	—	—	88 ± 3	12 ± 3	—	—	—	—
Cyclopentanol	—	—	23·4 ± 3	76·6 ± 3	—	—	—	—

Da die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe selbst — wie auch die der Carbonylgruppe — durch Variation der mit ihr verbundenen Kohlenwasserstoffreste nicht oder nur unwesentlich beeinflußt werden dürfte, kann man den in den obigen Ergebnissen deutlich zum Ausdruck kommenden Gang — sowohl bei Variation des Kohlenwasserstoffrestes am Alkohol wie auch des Aldehyds — als durch den Einfluß der Molekülgestalt auf die Halbacetalbildung bedingt ansehen.

Die weitere Untersuchung der obigen Reaktion zeigte jedoch[2]), daß die Reaktion in den unverdünnten Alkoholen keineswegs eine

[1]) Die Werte der Tabelle 1 sind der Diss. Volkert, Kiel 1933, entnommen. Der Wert für Cyclopentanol wurde in einer orientierenden Messung neu ermittelt. Die Aldehydanfangskonzentration (im unverdünnten Alkohol) war wieder 0·1618 Mol/l. Die hier angegebenen Prozent Halbacetal im Gleichgewicht beziehen sich auf die Menge, die bei vollständigem Umsatz vorläge und die — entsprechend einer Aldehydanfangskonzentration von 0·1618 Mol/l — einer Halbacetalendkonzentration von 0·1618 Mol/l entspräche. Sie errechnen sich durch Subtraktion des Aldehydgleichgewichtswertes von 100. [2]) W. Herold und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165ff. G. Volkert, Diss. Kiel 1933. G. Buthmann, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 100. K. L. Wolf und K. Merkel, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 61ff.

einfache bimolekulare Reaktion darstellt, und zwar wohl in erster Linie deshalb, weil die Alkohole stark zu Übermolekülbildung[1]) (Assoziation) neigen. Aus diesem Grunde sind die aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen in Hinsicht auf die sterische Hinderung gezogenen Schlüsse nicht so eindeutig wie ursprünglich erwartet wurde.

Nachdem inzwischen die Art der Übermolekülbildung der Alkohole hinreichend geklärt ist[2]), erscheint es möglich, die Frage nach dem Wesen der Halbacetalbildung und der durch Eigentümlichkeiten der Molekülgestalt bedingten sterischen Hinderung erneut zu stellen. Als erste Teilfrage soll in diesem Zusammenhang die Frage behandelt werden, ob bei Ausschluß der Übermolekülbildung der Alkohole der Einfluß der Molekülgestalt in ähnlicher Weise hervortritt wie in Tabelle 1.

II.

Die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse der Gleichgewichtsmessung der Reaktion

$$\text{Aldehyd} + \text{Alkohol} \rightleftarrows \text{Halbacetal}$$

sind erhalten worden aus Untersuchungen an — zu Beginn der Umsetzung in bezug auf den Aldehyd 0·1618 mol. — Lösungen von Aldehyden in unverdünnten Alkoholen. Unter diesen Bedingungen ist der Alkohol sehr stark assoziiert. Diese Assoziation wurde bei den neuen Messungen dadurch ausgeschaltet, daß Alkohol (und Aldehyd)[3]) in dem in die Reaktion nicht eingehenden Lösungsmittel Heptan gelöst wurden, wobei die Konzentration so gewählt war, daß nicht nur der Aldehyd, sondern auch der Alkohol nach Ausweis der in Anmerkung 2 (S. 230) genannten Untersuchungen schon weitgehend in monomolekularer Verteilung vorlag:

Es wurden nämlich gleiche Mengen von 0·4 mol. Lösungen von Aldehyd und von den in Tabelle 2 aufgeführten Alkoholen zusammengegeben, so daß das reagierende System zu Beginn der Reaktion immer sowohl in bezug auf den Aldehyd als auf den Alkohol 0·2 mol. war. Außerdem konnte durch den Übergang zu Lösungen in Heptan die Untersuchung ausgedehnt werden auf einige wegen ihres sterischen

---

[1]) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1927) 237ff. Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935. E. Steurer und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101ff. [2]) K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287ff. [3]) Die Aldehyde neigen ohnehin nur schwach zur Übermolekülbildung.

Baues hier interessierende, bei Zimmertemperatur feste Alkohole, die kürzlich in ähnlichem Zusammenhang von W. HÜCKEL und I. SCHNEIDER[1]) untersucht worden sind.

Die Untersuchungen wurden durch Messung der Ultraviolettabsorption in der früher angegebenen Weise[2]) ausgeführt mit einem Quarzspektrographen für Chemiker von der Firma Zeiß nach der Methode der rotierenden Sektoren, mit HÜFNER-Rhombus und Küvettensatz nach SCHEIBE. Als Lichtquelle diente ein Eisen-Kupferbogen von der Abmessung des Normal-Eisenbogens. Die Spektren wurden aufgenommen auf Agfa-Ultra-Spezialplatten, die gleichmäßig belichtet und gleich lange entwickelt wurden. Konzentration der Lösungen siehe oben; Meßtemperatur etwa 18° C.

Der Propionaldehyd wurde „pro analysi" von Kahlbaum bezogen und durch fraktionierte Destillation solange gereinigt, bis die Reinheitsprüfung nach dem von HEROLD und WOLF[2]) angegebenen Verfahren durch die gemessene Halbwertszeit der Halbacetalbildung von 27 Minuten den höchsten Reinheitsgrad ergab.

Die Reinigung der Alkohole geschah in der ebenfalls bei HEROLD und WOLF[2]) angegebenen Weise. Menthol war hinreichend rein; Borneol („pro analysi" von Kahlbaum bezogen) wurde aus optisch reinem Heptan umkristallisiert.

Bei drei Systemen wurde neben dem Gleichgewicht auch die Geschwindigkeit der Halbacetalbildung gemessen; sie wurde trotz der geringeren Alkoholkonzentration wesentlich größer gefunden als in den unverdünnten Alkoholen (Propionaldehyd + Methanol und Propionaldehyd + Propanol mindestens 15 bis 20 mal!).

Für die Lage der Gleichgewichte wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 2. Lage des Gleichgewichtes in Heptan.
(Aldehydanfangskonzentration 0·2 Mol/l.)

Propionaldehyd mit	log k_{Maximum} beim Gleichgewicht	% Aldehyd im Gleichgewicht	% Halbacetal im Gleichgewicht
Methanol	1·08 ± 0·01	67 ± 1·5	33 ± 1·5
Äthanol	$1{\cdot}14_5$ ± 0·005	78 ± 1·5	22 ± 1·5
Propanol	1·15 ± 0·02	79 ± 3	21 ± 3
Butanol	1·16 ± 0·01	81 ± 2	19 ± 2
Cyclopentanol	$1{\cdot}18_5$ ± 0·005	86 ± 1	14 ± 1
Borneol	$1{\cdot}19_5$ ± 0·005	88 ± 1	12 ± 1
i-Propanol	1·21 ± 0·01	91 ± 2	9 ± 2
Cyclohexanol	1·21 ± 0·01	91 ± 2	9 ± 2
Menthol	$1{\cdot}21_5$ ± 0·005	92 ± 1	8 ± 1
t-Butanol	1·25 ± 0·01	100 ± 2	0 ± 2

[1]) W. HÜCKEL und I. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 227ff.
[2]) W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165ff.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Messungen in unverdünntem Alkohol (Tabelle 1) mit denen in verdünnten Lösungen (Tabelle 2) — bei annähernd gleicher Aldehydanfangskonzentration — zeigt deutlich (siehe auch Abb. 1), daß in beiden Fällen der Einfluß der Molekülgestalt sich in gleicher Weise äußert:

Wieder ist der Sprung vom Methanol zum Äthanol recht merklich, während eine weitere Kettenverlängerung keine großen Effekte mehr ergibt. Verzweigung in α-Stellung bewirkt, wie die Messungen an *i*-Propanol und *t*-Butanol zeigen, eine starke Zunahme der sterischen Hinderung. Wie zu erwarten ist, verhält sich Cyclohexanol ebenso wie *i*-Propanol, denn die Lage der OH-Gruppe zu den benachbarten C-Atomen ist bei beiden die gleiche, und die entfernteren C-Atome beeinflussen die Reaktion nicht mehr wesentlich. In diesem Zusammenhang erscheint es beachtlich, daß auch beim Zerfall der Tetraphenyl-diaryl-äthane in die Radikale der Einbau der Cyclohexylgruppe den gleichen Einfluß zeigt wie die Verwendung der *i*-Propylgruppe[1]; ebenso verhalten sich Cyclohexanol und *i*-Propanol auch in Hinblick auf ihre Tendenz zur Übermolekülbildung sehr ähnlich[2]). Borneol erscheint nicht ganz so stark gehindert wie das *i*-Propanol, dem es seinem räumlichen Bau nach entspräche. Das gleiche gilt für Cyclopentanol. Ob bei diesen beiden Alkoholen die etwas höheren Werte auf die geringe Ringspannung zurückzuführen sind, muß offen bleiben. So unwahrscheinlich dies einerseits erscheint, so spricht doch auch das Verhalten von Campher und Cyclopentanon für diese Auffassung[3]. Das Menthol, das in α-Stellung neben der CH_2-Gruppe eine stärker verzweigte große Gruppe enthält, fügt sich mit seiner geringen Halbacetalbildung ebenfalls seinem Bau entsprechend in die Reihe ein.

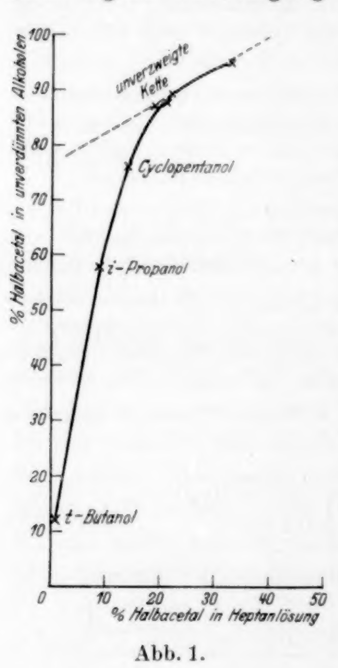


Abb. 1.

[1]) P. Herte, Diss. Halle 1939. [2]) Siehe Anm. 1 und 2, S. 230.

[3]) H. L. Donle und G. Volkert, Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 61ff.

III.

In der gleichen Reihenfolge wie bei der Halbacetalbildung äußert sich der Einfluß der Molekülgestalt in der Reihe der homologen Alkohole mit unverzweigter Kette auch in Größe und Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte (siehe z. B. die in Anmerkung 2, S. 230, genannte Arbeit), der Orientierungspolarisation[1]), der Mischungswärmen[2]) und der Raumbeanspruchung[3]) sowie in der Beeinflussung der Lage der Ultraviolettabsorption von in Alkoholen gelösten Ketonen durch die Alkohole[4]) und in der Reihenfolge, wie stark die Alkohole die Anlagerung von Diazomethan an Ketone (in homogener Katalyse)[5]) beeinflussen.

Verzweigung in α-Stellung wirkt sich auch hier generell sehr stark aus[6]). Doch entsteht, da *t*-Butanol (und wohl auch *i*-Propanol) sich hinsichtlich der Übermolekülbildung nicht nur quantitativ, sondern sogar qualitativ anders verhält als die Alkohole mit unverzweigter Kette[7]), die Frage, ob sich bei Alkoholen mit Kettenverzweigung nicht mehrere Einflüsse überlagern. In diesem Falle dürfte wohl — an Stelle einer allgemeinen sterischen Hinderung im Sinne W. Hückels — die in der in Anmerkung 2 auf S. 228 ebenfalls genannten Arbeit von Wolf, Herold und Fuchs gemachte Aufspaltung in „sterische Abschirmung“ und eine spezielle „sterische Hinderung“ zum Ausdruck kommen.

Um diese Aufspaltung quantitativ zu fassen, muß auf die Geschwindigkeitskonstante $\underset{\rightarrow}{k_2}$ der bimolekularen Reaktion zurückgegriffen werden. Es ist für eine bimolekulare Reaktion vom Typus

---

[1]) H. Harms, Diss. Würzburg 1937. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237ff. Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935. W. Hückel, und I. Schneider, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 227ff. [2]) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1ff. H. Frahm, Diss. Würzburg 1937. K. Merkel, Diss. Halle 1940. [3]) H. Harms, Diss. Würzburg 1937. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237ff. Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935. [4]) G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1406. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39ff. [5]) H. Meerwein und H. Burneleit, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1840. [6]) Siehe Anmerkung 2, S. 230 und 1, S. 233). [7]) K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287ff. *t*-Butanol bildet lediglich vierzählige Übermoleküle, während in den Alkoholen mit gestreckter Kette alle Zähligkeiten von 1 an aufsteigend vorkommen.

$A + B \rightarrow C$ die Reaktionsgeschwindigkeit (Verbrauchsgeschwindigkeit des Aldehyds) gegeben zu

$$-dN_A/dt = 1/g \cdot s \cdot e^{-A/RT} \cdot c_A \cdot c_B [\text{Moleküle/cm}^3 \text{ sec}] \quad (1)$$

oder

$$-dc_A/dt = 1/g \cdot s/N_L \cdot e^{-A/RT} \cdot c_A \cdot c_B = \underset{\rightarrow}{k_2} \cdot c_A \cdot c_B [\text{Mol/cm}^3 \text{ sec}]. \quad (2)$$

Darin bedeuten:

N_A die Anzahl Moleküle Aldehyd im cm^3,

$c_A = N_A/N_L$ die Aldehydkonzentration in Mol/cm^3,

r_A bzw. r_B die Molekülradien,

M_A bzw. M_B die Molekulargewichte,

A die Aktivierungsenergie,

$e^{-A/RT}$ den Bruchteil der aktivierten Moleküle,

$s \cdot c_A \cdot c_B = 2\sqrt{2\pi} \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot N_L^2 \sqrt{\frac{(M_A + M_B) \cdot RT}{M_A \cdot M_B}}\, c_A \cdot c_B \equiv Z =$ Stoßzahl zwischen Molekülen A und B pro Sekunde und cm^3,

$s \cdot c_A \cdot c_B \cdot e^{-A/RT}$ die Zahl der Stöße, die sich in der Sekunde im cm^3 zwischen aktivierten Molekülen ereignen.

dN/dt die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge in $Molekülen/cm^3$,

Wenn also jeder Stoß zwischen aktivierten Molekülen zum Erfolg im Sinne der Reaktion führte, wäre die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben zu

$$dN/dt = s \cdot e^{-A/RT} \, [\text{Moleküle/cm}^3] \text{ oder}$$

$$dc/dt = s/N_L \cdot e^{-A/RT} [\text{Mole/cm}^3] (c = \text{Konzentration in Mol/cm}^3 = N/N_L).$$

Der Faktor $1/g$ gibt die Stoßausbeute zwischen aktivierten Molekülen wieder.

Abschirmung der reagierenden Gruppe äußert sich in der Reaktionsgeschwindigkeit so, daß wachsende Abschirmung einer Vergrößerung von g entspricht; eine wachsende spezielle sterische Hinderung jedoch bedeutet eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie A. Tatsächlich gibt auch W. Hückel[1]) an, daß bei t-Butanol mit einer Vergrößerung von g (bei Hückel entspricht dem Faktor $1/g \cdot s/N_L$ in Gleichung (2) die „Aktionskonstante“ α) eine Vergrößerung von A verbunden ist. Ähnliches dürfte sich wohl bei einer quantitativen Betrachtung des Verhaltens von i-Propanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Borneol und Menthol ergeben, wogegen bei den unverzweigten Alkoholen nur sterische Abschirmung vorliegt, die in g eingeht, während hier A konstant ist, sofern von dem Einfluß des Lösungsmittels (Solvatation) abgesehen werden kann.

[1]) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Band 2. Leipzig 1935. S. 227.

IV.

Es bleibt noch zu fragen, wie die Anwendung des Lösungsmittels (Heptan) sich auf die Lage des Gleichgewichtes und auf die Geschwindigkeit auswirkt.

Für die Höhe des Gleichgewichtes ergäbe sich — bimolekulare Reaktion vorausgesetzt — beim Übergang von den Messungen im unverdünnten Alkohol zu denen im Lösungsmittel Heptan zunächst folgendes: Falls lediglich die Konzentration dem Massenwirkungsgesetz entsprechend einginge, müßte der Ausdruck

$$\frac{c_{\text{Aldehyd}} \cdot c_{\text{Alkohol}}}{c_{\text{Halbacetal}}}$$

konstant sein. Nun ist bei beiden Meßreihen $c_{\text{Aldehyd}} \approx 0{\cdot}2$ Mol/l; c_{Alkohol} ist bei meinen Messungen ebenfalls 0·2 Mol/l, während in HEROLDs Messungen c_{Alkohol} für Methanol 25, für Äthanol 17, für die Propanole 13 und für die Butanole 11 Mol/l ist. Es sollte also z. B. für Methanol die Konzentration an gebildetem Halbacetal im Vergleich zum unverdünnten Alkohol in verdünnter Heptanlösung gemäß dem Verhältnis

$$\frac{c_{\text{Halbacetal Herold}}}{c_{\text{Halbacetal Gauditz}}} \approx \frac{0{\cdot}16 \cdot 25}{0{\cdot}20 \cdot 0{\cdot}20} = 100$$

100mal kleiner sein. Der Vergleich des so berechneten mit dem aus den Beobachtungen abgeleiteten Verhältnis, den Tabelle 3 wiedergibt, zeigt, daß die Halbacetalbildung in Heptan gegenüber der in unverdünnten Alkoholen stark begünstigt ist, und zwar, wie die Zunahme der Begünstigung vom Butanol zum (im unverdünnten Zustand besonders stark assoziierten) Methanol zeigt, um so mehr, je stärker der unverdünnte Alkohol assoziiert ist.

Tabelle 3.

Verhältnis der Absolutlage des Halbacetalgleichgewichtes.

	$\frac{c_{\text{Halbacetal Herold}}}{c_{\text{Halbacetal Gauditz}}}$	
	berechnet	beobachtet
Methanol	100	2·9
Äthanol	70	4·1
Propanol	50	4·2
Butanol	45	4·6
i-Propanol	50	6·5
t-Butanol	45	6

Die Begünstigung der Halbacetalbildung ist offenbar begründet in der durch Heptan hervorgerufenen (mit Solvatation verbundenen) Entassoziation der Alkohole.

Daraus folgt, daß auch die Geschwindigkeitskonstante $\underset{\rightarrow}{k_2}$ der Halbacetalbildung durch Heptan vergrößert wird. Um das zu prüfen, wurden einige orientierende Versuche gemacht, auf die abschließend kurz hingewiesen werden soll:

Die Aldehyd-Verbrauchsgeschwindigkeit ist nach Gleichung (2) gegeben zu

$$\frac{-dc_A}{dt} = \underset{\rightarrow}{k_2} \cdot c_A \cdot c_B .$$

Vergleicht man die Ergebnisse der Heroldschen Geschwindigkeitsmessungen mit denen der hier — mehr orientierend — erhaltenen, so ergibt sich folgendes:

Reiner Propylalkohol ist etwa 13 mol. ($c_B = 13$ Mol/l). Die Anfangsgeschwindigkeit der Halbacetalbildung in reinem Propanol wäre demnach für die Heroldschen Bedingungen ($c_A \approx 0{\cdot}16$; $c_B = 13$ Mol/l

$$\frac{-dc_A}{dt} = \underset{\rightarrow}{k_2} \cdot 0{\cdot}16 \cdot 13 = 2{\cdot}08 \cdot \underset{\rightarrow}{k_2} .$$

In den verdünnten Lösungen war sowohl c_A wie auch $c_B = 0{\cdot}20$ Mol/l. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion hätte also, falls sich nichts am Reaktionsmechanismus geändert hätte, d. h. falls $\underset{\rightarrow}{k_2}$ unverändert geblieben wäre, entsprechend der Beziehung

$$\frac{-dc_A}{dt} = \underset{\rightarrow}{k_2} \cdot 0{\cdot}20 \cdot 0{\cdot}20 = 0{\cdot}04 \cdot \underset{\rightarrow}{k_2} .$$

rund 50 mal kleiner sein müssen als in unverdünntem Alkohol.

Tatsächlich ergab sich jedoch aus der Halbwertszeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der verdünnten Lösung sehr viel größer ist. Die große Geschwindigkeit in Heptanlösung beruht offenbar[1]) auf einer Änderung von $\underset{\rightarrow}{k_2}$ unter dem Einfluß des Lösungsmittels. Ob dabei eine Freilegung der *OH*-Gruppe durch Entassoziation in der

[1]) Man könnte als Ursache auch die Gegenwart eines Katalysators vermuten. Da jedoch hier bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit des Propionaldehyds im unverdünnten Propanol die Heroldsche Halbwertszeit reproduziert wurde, käme nur ein Katalysator in Frage, der im Heptan enthalten sein müßte. Da das Heptan sorgfältig gereinigt war und Ionen, Ammoniak oder Wasser nicht enthalten dürfte, ist eine katalytische Wirkung unwahrscheinlich; zudem zeigt die oben besprochene Verlagerung des Gleichgewichtes, daß ein unmittelbarer Lösungsmitteleinfluß vorliegt.

Lösung und eine damit verbundene Vergrößerung der Stoßausbeute $1/g$ oder ob eine durch Änderung der Solvatation hervorgerufene Herabsetzung der Aktivierungsenergie A überwiegt, muß noch geprüft werden. Als wahrscheinlich erscheint, daß die große Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen vorzüglich durch Änderung von A hervorgerufen wird. Es wäre, falls das sich bestätigen sollte, eine eingehende Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von besonderem Interesse, weil dabei unter Umständen eine ähnlich alternierende Konzentrationsabhängigkeit gefunden werden könnte wie bei der Orientierungspolarisation.

Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung der Apparatur zur Messung der Ultraviolettabsorption. Gedankt sei ferner Herrn Dr. H. Rössler für die freundliche Hilfe beim Reinigen der verwandten Substanzen.

Halle, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.